



Universidad Nacional de La Plata  
Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Física

Tesis presentada para optar al grado de  
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

---

Propiedades estructurales y  
electrónicas de óxidos de tierras raras.  
Estudio mediante cálculos de primeros  
principios y técnicas experimentales  
nanoscópicas.

---

Diego Richard

*Director:*

Prof. Dr. Mario Rentería

*Codirector:*

Prof. Dr. Leonardo A. Errico

Año 2014

Documento maquetado con T<sub>E</sub>X<sup>S</sup> v.1.0+.

Este documento está preparado para ser impreso a doble cara.  
Su versión electrónica posee hipervínculos.

**Tesis Doctoral**

*Realizada en el*  
Departamento de Física

*de la*  
Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Nacional de La Plata

*para obtener el Título de*  
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

Propiedades estructurales y electrónicas

de óxidos de tierras raras.

Estudio mediante cálculos de primeros principios

y técnicas experimentales nanoscópicas.

*por*

Diego Richard

*Director:*

Prof. Dr. Mario Rentería

*Codirector:*

Prof. Dr. Leonardo A. Errico

*Sostenida el 28 de Marzo de 2014*  
*frente al jurado de Tesis conformado por:*

Prof. Dra. Ana M. Llois

Prof. Dr. Ricardo Faccio

Prof. Dra. Laura C. Damonte





# Resumen

Mediante una metodología que combina técnicas experimentales y cálculos de primeros principios se estudiaron los sesquióxidos de tierras raras ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) de fases A y C, puros y dopados con impurezas aceptoras Cd y donoras Ta.

En el aspecto teórico, se utilizó el método *Augmented Plane Waves plus local orbitals* (APW+lo), desarrollado en el marco de la Teoría del Funcional Densidad. En el caso particular de los sesquióxidos lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), a fin de tratar los electrones Ln-4*f* fuertemente correlacionados se usó la aproximación para la energía de intercambio y correlación *Coulomb Corrected Local Spin Density Approximation* (LSDA+*U*).

En el aspecto experimental, el estudio incorpora resultados provenientes del uso de técnicas hiperfinas, tales como la espectroscopía de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (PAC) o la espectroscopía Mössbauer. En particular, se analizó en detalle el Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) en los sitios de catión, el cual puede medirse con gran precisión y a su vez puede predecirse con el método APW+lo.

Se presenta por primera vez una determinación PAC del GCE para el sistema *C*- $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , usando la sonda  $^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$ . Además, en lo referente a los sistemas impureza-huésped, se profundizó el estudio del GCE en estos sistemas implantando la sonda  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  y realizando nuevas medidas del GCE en *C*- $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y *C*- $\text{In}_2\text{O}_3$ , como así también se presentan las primeras medidas del GCE en *A*- $\text{La}_2\text{O}_3$  y *A*- $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

A partir de la comparación de las predicciones del método APW+lo con los resultados experimentales existentes en la literatura se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas abordados, y se ponderó la capacidad predictiva del método APW+lo. Se comprobó que la descripción teórica realizada para las estructuras y las densidades de estados resultan adecuadas, y que existe un buen acuerdo con las determinaciones experimentales. Respecto al GCE, mediante el doble abordaje experimental y de primeros principios propuesto, se estudió el origen del mismo en cada sitio catiónico. Se comprobó que para los sistemas *C*- $\text{Ln}_2\text{O}_3$  puros el tratamiento dado por el método LSDA+*U* no predice adecuadamente la contribución *f* al GCE. Por otro lado, para los sesquióxidos dopados con Cd y Ta se demostró que el GCE se debe mayormente a la carga tipo *p* de valencia, y que una correcta predicción de este observable requiere considerar las distorsiones estructurales inducidas por las impurezas.



# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Acerca de los óxidos de tierras raras . . . . .	1
1.2. Estudio propuesto . . . . .	3
1.3. Organización de esta Tesis . . . . .	5
<b>2. Estructuras de los sesquióxidos <math>\text{RE}_2\text{O}_3</math></b>	<b>7</b>
2.1. Diagrama de fases . . . . .	7
2.2. Fase A: hexagonal . . . . .	8
2.3. Fase B: monocónica . . . . .	10
2.4. Fase C: cúbica . . . . .	11
<b>3. Método APW+lo</b>	<b>13</b>
3.1. Fundamentos . . . . .	13
3.2. Gradiente de campo eléctrico . . . . .	16
3.3. Detalles del cálculo . . . . .	18
3.3.1. Sistemas puros . . . . .	18
3.3.2. Sistemas dopados . . . . .	20
<b>4. Correlaciones Angulares Perturbadas</b>	<b>21</b>
4.1. Fundamentos . . . . .	22
4.1.1. Función de correlación angular . . . . .	23
4.1.2. Factor de perturbación . . . . .	24
4.2. Determinación experimental de $W(\theta, t)$ . . . . .	25
4.3. Detalles de los experimentos PAC . . . . .	27
4.3.1. Las sondas $^{181}\text{Ta}$ , $^{111}\text{Cd}$ y $^{44}\text{Sc}$ . . . . .	28
4.3.2. Espectrómetros PAC . . . . .	29
4.3.3. Preparación de muestras y medidas PAC . . . . .	30
4.4. Otras técnicas hiperfinas . . . . .	32
<b>5. Antecedentes de interés</b>	<b>35</b>
5.1. Sesquióxidos puros . . . . .	35

5.2. Sesquióxidos dopados con Cd o Ta . . . . .	40
5.2.1. Bixbyítas dopadas con Cd o Ta . . . . .	40
5.2.2. Los casos $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	44
5.3. Modelo de cargas puntuales . . . . .	44
5.4. Cálculos de primeros principios . . . . .	45
<b>6. Cálculos APW+lo en sistemas <math>\text{RE}_2\text{O}_3</math> puros</b>	<b>47</b>
6.1. Convergencia de los cálculos . . . . .	47
6.2. DOS en $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . . . . .	48
6.2.1. DOS en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . . . . .	48
6.2.2. DOS en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ . . . . .	51
6.3. Propiedades estructurales en $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . . . . .	56
6.3.1. Refinamiento de las estructuras $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . . . . .	56
6.3.2. Parámetros estructurales y $E(V)$ en $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . . . . .	62
6.4. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ en $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . . . . .	66
6.4.1. GCE y su variación al refinar la estructura . . . . .	66
6.4.2. GCE y su variación con los parámetros de red . . . . .	67
6.4.3. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ utilizando $a_{exp}$ . . . . .	68
6.5. Transición de fase $C \rightarrow A$ . . . . .	78
6.5.1. Parámetros estructurales y $E(V)$ en $A\text{-RE}_2\text{O}_3$ . . . . .	80
6.5.2. Presión de transición de fase $C \rightarrow A$ . . . . .	83
6.6. Propiedades electrónicas en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ . . . . .	84
6.6.1. DOS en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ . . . . .	84
6.6.2. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ . . . . .	87
<b>7. GCE en sistemas <math>\text{RE}_2\text{O}_3</math> puros: análisis de resultados y predicciones</b>	<b>91</b>
7.1. Medida PAC del GCE en $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . . . . .	91
7.1.1. Comparación con predicciones APW+lo en $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . . . . .	92
7.2. GCE en $\text{RE}_2\text{O}_3$ : comparación de resultados experimentales y predicciones . . . . .	93
7.2.1. GCE en $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . . . . .	93
7.2.2. GCE en $A\text{-La}_2\text{O}_3$ . . . . .	97
<b>8. Cálculos APW+lo en sistemas <math>\text{RE}_2\text{O}_3\text{:Cd}</math></b>	<b>99</b>
8.1. Predicciones en sistemas $C\text{-RE}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	100
8.1.1. DOS en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	100
8.1.2. Relajación de las estructuras $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	105
8.1.3. GCE en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	105
8.1.4. $\rho(\mathbf{r})$ en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	109
8.1.5. GCE en $C\text{-RE}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ : comparación de predicciones con resultados PAC . . . . .	110

8.2. Predicciones en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	115
8.2.1. DOS en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	116
8.2.2. Relajación de las estructuras $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	117
8.2.3. GCE en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	117
8.2.4. $\rho(\mathbf{r})$ en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . . . . .	118
<b>9. Medidas PAC y cálculos APW+lo en sistemas <math>\text{RE}_2\text{O}_3\text{:Ta}</math></b>	<b>121</b>
9.1. Medidas PAC en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	121
9.1.1. Medidas en $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	121
9.1.2. Medidas en $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	127
9.2. Predicciones APW+lo en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	130
9.2.1. DOS y $\rho(\mathbf{r})$ en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	130
9.2.2. Relajación de las estructuras $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	133
9.2.3. GCE en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	134
9.3. Predicciones APW+lo en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	138
9.3.1. DOS en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	138
9.3.2. Relajación de las estructuras en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	139
9.3.3. GCE en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	140
9.4. Medidas PAC en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	142
9.4.1. Medidas en $\text{La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	142
9.4.2. Medidas en $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	147
9.5. Predicciones APW+lo en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	151
9.5.1. DOS en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	152
9.5.2. Relajación de las estructuras $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	152
9.5.3. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . . . . .	152
<b>10. Discusión</b>	<b>157</b>
10.1. Predicciones APW+lo . . . . .	157
10.1.1. DOS de los sesquióxidos puros y dopados . . . . .	157
10.1.2. Propiedades estructurales de los sesquióxidos puros y dopados . . . . .	159
10.1.3. El GCE en los sesquióxidos puros y dopados . . . . .	160
10.2. Resultados experimentales del GCE en los sesquióxidos estudiados . . . . .	163
10.2.1. $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{44}\text{Sc}$ . . . . .	164
10.2.2. $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ y $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	164
10.2.3. $\text{La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ y $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . . . . .	165
<b>11. Conclusiones</b>	<b>167</b>

<b>Apéndices</b>	<b>171</b>
<b>A. Aplicación de la Teoría del Funcional Densidad</b>	<b>173</b>
A.1. Los métodos <i>ab initio</i> . . . . .	173
A.1.1. De la mecánica cuántica a la DFT . . . . .	174
A.1.2. Bases de la DFT . . . . .	174
A.1.3. Ecuaciones de Kohn y Sham . . . . .	175
A.2. Aproximación para la energía de intercambio y correlación . . . . .	177
A.2.1. <i>Local (Spin) Density Approximation</i> . . . . .	177
A.2.2. <i>Generalized Gradient Approximation</i> . . . . .	178
A.2.3. El método LDA+ $U$ . . . . .	178
A.2.4. Potencial de Becke Johnson modificado . . . . .	179
A.2.5. Otras aproximaciones para $E_{xc}$ . . . . .	180
A.3. Autofunciones de Kohn y Sham . . . . .	180
A.3.1. APW . . . . .	181
A.3.2. LAPW . . . . .	183
A.3.3. Incorporación de otras autofunciones a la base . . . . .	184
A.4. <i>Full-potential scheme</i> . . . . .	185
A.5. Ciclo autoconsistente . . . . .	185
A.6. Cálculo de algunas propiedades estructurales y electrónicas . . . . .	187
A.6.1. Energía total . . . . .	187
A.6.2. Optimización geométrica . . . . .	188
A.6.3. Estructura de bandas y densidad de estados . . . . .	189
A.7. Tratamiento relativista y acoplamiento espín-órbita . . . . .	189
A.8. El programa WIEN2k . . . . .	190
<b>B. Espectrómetro PACAr</b>	<b>191</b>
B.1. Resolución temporal . . . . .	193
B.2. Medidas en función de la temperatura . . . . .	193
B.3. Tratamiento de los resultados . . . . .	193
<b>C. Conversión de parámetros hiperfinos</b>	<b>195</b>
C.1. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	195
C.2. Resonancias nucleares . . . . .	196
C.3. Espectroscopía PAC . . . . .	196
<b>D. Modelo de cargas puntuales</b>	<b>199</b>
<b>E. Algunos cálculos auxiliares</b>	<b>201</b>
E.1. GCE y DOS en detalle . . . . .	201

---

E.1.1. $\text{In}_2\text{O}_3$ . . . . .	201
E.1.2. $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . . . . .	203
E.2. Estudio del GCE en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ a estructura fija . . . . .	203
E.3. Modificaciones en $\rho(\mathbf{r})$ con el parámetro $U$ . . . . .	204
E.4. Aplicación del acoplamiento espín-órbita . . . . .	206
E.5. Estudio del GCE en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ a estructura fija . . . . .	208
<b>Bibliografía</b>	<b>211</b>
<b>Trabajos publicados</b>	<b>231</b>
<b>Lista de acrónimos</b>	<b>233</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>235</b>





# Capítulo 1

## Introducción

*La realidad es un complejo que se compone de ideal  
y de cosas prácticas.*

Arturo Martín Jaureche

### 1.1. Acerca de los óxidos de tierras raras

El estudio de semiconductores es uno de los campos de la Física de la Materia Condensada contemporánea con mayor actividad. Durante los últimos 40 años esta disciplina ha avanzado en forma significativa y los semiconductores se han incorporado progresivamente en una multiplicidad de dispositivos tecnológicos. A su vez, el avance en la materia permite que día a día la industria de los semiconductores pueda perfeccionar sus productos, como así también ésta fija nuevas metas en los grupos de investigación de acuerdo con sus perspectivas futuras, dando lugar a una relación estrecha entre ambos sectores que ha resultado muy exitosa en la historia reciente<sup>1</sup>. De esta forma, hoy es un hecho la aplicación de los semiconductores en una amplia variedad de elementos usados en nuestra vida cotidiana.

En los últimos años han comenzado a estudiarse varios óxidos semiconductores a fin de encontrar un potencial sustituto del  $\text{SiO}_2$ , en el cual se basa la mayoría de la tecnología de transistores de la actualidad. Esto se debe a que la constante evolución de las estructuras de semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS, por sus siglas en inglés) requiere de óxidos con alta constante dieléctrica, para así mantener las perspectivas de desarrollo inicialmente descritas por la denominada *Ley de Moore* (Moore, 2006). Entre los candidatos analizados para este propósito se encuentran los óxidos de tierras raras (Leskelä *et al.*, 2006; Robertson y Xiong, 2007; Scarel *et al.*, 2007). Sin embargo, el uso de óxidos de tierras raras va más allá de este problema en particular, y es por ello que hoy se estudian por su posible utilización en catalizadores, sensores y celdas de combustible, entre otros dispositivos de interés. La literatura referida a la

---

<sup>1</sup>El *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) es un ente que reúne miembros de la comunidad de investigadores y de la industria, y fija desafíos para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos que involucran semiconductores, siendo quizá la manifestación más explícita de esta relación establecida mutuamente entre los sectores de investigación y desarrollo.

investigación básica en materia de óxidos de tierras raras es extensa. Una recopilación reciente de la misma como así también de sus prometedoras aplicaciones puede encontrarse en el libro de Adachi y Kang (2005).

Por otro lado, el estudio de semiconductores dopados también reviste un creciente interés tecnológico dado que una apropiada inclusión de impurezas en estos sistemas puede determinar nuevas propiedades físicas. En este sentido, los óxidos de tierras raras dopados resultan de interés actualmente por las propiedades electrónicas y ópticas emergentes (Adachi y Kang, 2005; Bär *et al.*, 2007).

En los últimos años y de acuerdo con la evolución y difusión de los nuevos métodos de cálculo basados en la Teoría del Funcional Densidad (DFT), varios trabajos han sido publicados con predicciones realizadas a partir de cálculos de primeros principios de propiedades estructurales y electrónicas en este tipo de compuestos (ver a modo de ejemplo los trabajos de Hirosaki *et al.* (2003); Petit *et al.* (2005); Andersson *et al.* (2007); Da Silva *et al.* (2007); Walsh *et al.* (2008); Ning *et al.* (2009) y Jiang *et al.* (2009)). La posibilidad de comparar estas predicciones con los resultados provenientes de determinaciones experimentales abrió un nuevo panorama, ya que combinando las determinaciones realizadas en el laboratorio y aquellas obtenidas por métodos de cálculo *ab initio* se amplifica considerablemente la capacidad de análisis de estas propiedades.

Para esta Tesis se usaron métodos experimentales y de primeros principios a fin de ampliar el conocimiento de las propiedades estructurales y electrónicas de los sesquióxidos de tierras raras ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ )<sup>2</sup>, puros y dopados con impurezas aceptoras y donoras, como así también para ponderar la capacidad predictiva de los métodos teóricos.

El estudio propuesto en esta Tesis incorpora resultados experimentales provenientes del uso de técnicas hiperfinas, tales como la espectroscopía de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (PAC) o la espectroscopía Mössbauer. Estas técnicas están basadas en la determinación de la interacción de un núcleo atómico con la distribución de carga en su entorno, y permiten en muchos casos medir el tensor Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) en los sitios cristalinos, el cual es un observable altamente sensible a pequeñas asimetrías en la densidad de carga electrónica en el entorno del núcleo, permitiendo acceder entonces al orden subnanoscópico de la estructura de la materia.

Existe una larga trayectoria en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas en el campo de las interacciones hiperfinas, la cual ha tomado forma en el Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas (LENIH) (Bibiloni *et al.*, 2007). Durante los últimos años distintos miembros de este laboratorio han realizado determinaciones experimentales mediante espectroscopía PAC del GCE en distintos óxidos binarios dopados con  $^{111}\text{Cd}$  o con  $^{181}\text{Ta}$ , muchas de las cuales se han enmarcado en Tesis de Doctorado (ver por ejemplo Rentería (1992); Shitu (1995); Errico (2002); Darriba (2009) y Muñoz (2011)). En este sentido,

---

<sup>2</sup>Si bien en este trabajo se hablará en general de *sesquióxidos de tierras raras*  $\text{RE}_2\text{O}_3$  al referirse a los compuestos estudiados, siendo RE una tierra rara, serán incluidas entre las mismas al indio (In) y al talio (Tl). Formalmente, según la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) son tierras raras los lantánidos (Ln), el escandio (Sc) y el itrio (Y) solamente (Connelly *et al.*, 2005), pero dado que los óxidos  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  forman también las mismas estructuras se volverán relevantes en el contexto de este estudio.

la caracterización experimental del GCE en los sitios de impureza  $^{111}\text{Cd}$  y  $^{181}\text{Ta}$  en los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ha sido ampliamente desarrollada. Algunos de los resultados presentados en estos trabajos motivaron el inicio del estudio sistemático que cubre gran parte de esta Tesis, la cual incorpora a su vez nuevas determinaciones experimentales del GCE en algunos sesquióxidos y, principalmente, presenta un estudio sistemático sobre toda la serie de sesquióxidos de tierras raras utilizando cálculos de primeros principios. El abordaje experimental y teórico propuesto para el análisis del GCE se ha demostrado exitoso en la última década (ver por ejemplo Errico *et al.* (2002, 2003); Darriba *et al.* (2009) y Darriba *et al.* (2012)), por lo cual es objeto de esta Tesis extender tal análisis a toda la serie de los compuestos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros y dopados con impurezas Cd y Ta, puesto que hasta el inicio de este trabajo este doble abordaje había sido aplicado solamente en dos sesquióxidos dopados con Cd:  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

## 1.2. Estudio propuesto

El presente trabajo pretende contribuir al objetivo general de aportar mediante la combinación de un abordaje experimental y de primeros principios al avance en el estado del arte de la física de propiedades estructurales y electrónicas en sistemas semiconductores. Particularmente se pretende aplicar esta metodología al estudio de los sesquióxidos de tierras raras  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros y dopados con impurezas metálicas, teniendo especial interés por el tensor GCE, observable que resulta altamente sensible a los pequeños cambios en la simetría de la densidad de carga electrónica en el entorno del núcleo donde éste es medido. Esta gran sensibilidad del GCE se debe a su dependencia funcional con  $r^{-3}$ , siendo  $r$  la distancia desde la carga que lo produce, por lo cual se vuelve un observable idóneo para el estudio del entorno subnanoscópico del núcleo sobre el cual se determina.

La combinación de los resultados experimentales de GCE con las predicciones provenientes de los métodos de primeros principios potencia la capacidad de análisis en los sistemas sobre los que se la aplica. Mediante esta metodología puede obtenerse información sobre las contribuciones mayoritarias al GCE, las relajaciones estructurales inducidas por una impureza y el estado de carga de la misma, entre otros. Para ello se recurre a una constante comparación entre los resultados y las predicciones, teniendo al observable GCE como la herramienta a través de la cual contrastar los mismos. A su vez, la realización de experimentos que permitan determinar la magnitud, orientación y el signo del GCE por una vía paralela a los cálculos permite ponderar la bondad de las predicciones teóricas, y así validar o descartar los modelos utilizados.

En esta Tesis se aplicó esta metodología al estudio de los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros y dopados con impurezas Cd y Ta. En particular, se analizará en detalle el GCE, el cual puede medirse con gran precisión y a su vez puede predecirse con los métodos *ab initio*. Como se verá, esta metodología conforma un doble abordaje que resulta muy conveniente para el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas abordados. De esta manera se espera aportar a una descripción del GCE y sus orígenes, en particular en los sitios de catión de los sesquióxidos que se presentarán en los próximos Capítulos, se trate de un sitio de impureza o nativo

de la red. En este sentido, el método *Augmented Plane Waves plus local orbitals* (APW+lo) se perfila como un modelo realista para describir el GCE, puesto que con el mismo no sólo se puede reproducir el valor experimental del observable, sino que además provee información respecto de su origen (Blaha *et al.*, 1988; Sjöstedt *et al.*, 2000; Schwarz *et al.*, 2010).

Para este trabajo de Tesis inicialmente se completó un estudio teórico sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas en las fases A y C de los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros usando el método APW+lo. A partir de la comparación de las predicciones del método con los resultados experimentales existentes en la literatura se ponderó la bondad de las aproximaciones realizadas dentro del marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT). De esta manera, en una primera etapa se evaluó la capacidad predictiva del método respecto de las estructuras y las densidades de estados de los sistemas abordados, para luego estudiar el GCE mediante los métodos de primeros principios.

Entre estos sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  cabe destacar el caso de los sesquióxidos lantánidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , ya que la descripción teórica de sus propiedades electrónicas reviste un fuerte interés en la actualidad. En este sentido, un modelo realista de la estructura electrónica de estos sistemas necesariamente debe tener en cuenta la fuerte correlación de los electrones  $4f$  correspondientes a los cationes Ln, lo cual requiere ir más allá de los métodos usuales de aproximación del potencial de intercambio y correlación. Es por ello que distintas estrategias basadas en la DFT han sido recientemente desarrolladas a fin de considerar la repulsión coulombiana entre estos electrones, la cual inhibe fuertemente su movimiento en la red (Anisimov *et al.*, 1997; Albers *et al.*, 2009). Para este trabajo se aplicó por primera vez al estudio del GCE en los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  el método *Coulomb Corrected Local Spin Density Approximation* (LSDA+ $U$ ), el cual trata a los electrones  $4f$  como localizados. Como parte de esta primera etapa, se presentará entonces en esta Tesis un estudio teórico sistemático del GCE en las fases A y C de los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , nunca antes realizado en estos compuestos.

En el aspecto experimental, se presentará por primera vez una determinación PAC del GCE para el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , implantando la sonda  $(^{44}\text{Ti} \rightarrow)^{44}\text{Sc}$ , lo cual resulta de gran interés puesto que en este caso la sonda PAC  $^{44}\text{Sc}$  no es una impureza en el sistema bajo estudio, lo cual no es usual para esta técnica. Además, dadas las características del núclido  $^{44}\text{Sc}$ , su utilización como sonda PAC representa un importante desafío experimental.

En lo referente a los sistemas impureza-huésped, se obtuvieron nuevas determinaciones experimentales PAC del GCE en algunos sesquióxidos dopados con la sonda  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$ , con la finalidad de contribuir a completar el estudio experimental sistemático del GCE en el sitio Ta de los sesquióxidos de fase C, el cual fue iniciado por otros miembros del grupo de investigación Física de Impurezas en Materia Condensada (Rentería, 1992; Errico, 2002; Muñoz, 2011). Adicionalmente se presentarán las primeras medidas PAC con la sonda  $^{181}\text{Ta}$  en los dos sesquióxidos de fase A:  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Por último, para esta Tesis se realizaron cálculos de primeros principios en los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  dopados con impurezas metálicas Cd y Ta a fin de estudiar el cambio en las propiedades estructurales y electrónicas relacionadas con la inclusión de la impureza en la red huésped,

como así también estudiar el rol que éstas y su entorno cumplen en el origen del GCE. En cada caso, la comparación de las predicciones teóricas del GCE con las determinaciones experimentales existentes permitió ponderar la capacidad predictiva del método APW+lo. Este análisis pretende resolver no solamente el origen del GCE en los distintos casos abarcados, sino también determinar hasta qué punto una sonda-impureza modifica la red huésped en la cual se aloja. La comparación permanente entre los resultados experimentales y los provenientes de cálculos de primeros principios es fundamental para responder a estos interrogantes, como así también para estudiar la aplicabilidad en cada sistema de las aproximaciones realizadas en la DFT.

### 1.3. Organización de esta Tesis

El presente trabajo se organiza de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se introducen las estructuras cristalinas estudiadas.

En el Capítulo 3 se describe brevemente el método teórico de primeros principios usado a fin de calcular las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas abordados.

En el Capítulo 4 se describe la espectroscopía PAC, como así también la preparación de las muestras y la metodología de trabajo.

En el Capítulo 5 se presentan los antecedentes existentes en el estudio del GCE en sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , ya sea en casos puros como dopados.

En el Capítulo 6 se presentan las predicciones de primeros principios referidas a propiedades estructurales y electrónicas (incluyendo el GCE) en los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros. Luego, en el Capítulo 7 se presenta la medida del GCE en los sitios de catión del compuesto  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : $^{44}\text{Sc}$  obtenida mediante espectroscopía PAC, y se la compara con las predicciones *ab initio*, como así también se realiza un análisis global del GCE en cada sistema  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , comparando las predicciones teóricas de este trabajo con los resultados experimentales existentes.

En el Capítulo 8 se presentan las predicciones de primeros principios en el caso de los sesquióxidos dopados con la impureza Cd y se los compara con los resultados experimentales publicados en la literatura.

En el Capítulo 9 se presentan las predicciones *ab initio* en el caso de la impureza Ta, como así también se presentan nuevos resultados para el GCE obtenidos mediante espectroscopía PAC en algunos sesquióxidos dopados con esta sonda. Se comparan además los resultados obtenidos con los resultados provenientes de experimentos reportados previamente por otros autores.

En el Capítulo 10 se realiza una discusión global de los resultados obtenidos.

Finalmente, en el Capítulo 11 se presentan las conclusiones.



## Capítulo 2

# Estructuras de los sesquióxidos $\text{RE}_2\text{O}_3$

*Procura ser claro, especialmente  
si tienes fama de ser sutil.*

Salvor Hardin

### 2.1. Diagrama de fases

En general, bajo condiciones adecuadas las tierras raras forman sesquióxidos ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ). En la Figura 2.1 se presentan los rangos de temperatura en que se encuentran las 5 formas polimórficas conocidas para los sesquióxidos lantánidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), las cuales han sido estudiadas y cuyas transiciones de fase han sido recopiladas en los trabajos de Eyring (1979); Adachi y Imanaka (1998); Adachi y Kang (2005) y Zinkevich (2007).

En estos casos, debajo de los 2000 °C se encuentran las fases hexagonal (fase A), monoclínica (fase B) y cúbica (fase C) (Douglas y Ho, 2006). Esta última también es llamada *bixbyíta*. Por encima de los 2000 °C se han observado dos fases adicionales: la fase H y la fase X (Aldebert y Traverse, 1979). La fase H es hexagonal y la fase X es cúbica, y no se conoce con profundidad todavía la transición de estas fases a las otras posibles.

Además de los 15 sesquióxidos lantánidos se han considerado también en esta Tesis otros sesquióxidos que no presentan polimorfismo, en los cuales es estable la fase C para todo el rango de temperaturas. Ellos son los sesquióxidos de las tierras raras escandio (Sc) e itrio (Y), y los sesquióxidos de indio (In) y talio (Tl), los cuales son metales pobres del grupo 13 (III A) de la tabla periódica. Si bien no son tierras raras, estos últimos se han incluido puesto que resultan de relevancia debido a los cationes que involucran (por ejemplo, el  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  es una habitual sonda PAC).

En esta Tesis se estudiaron las fases A y C de los compuestos  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , las cuales serán presentadas en detalle en las próximas Secciones. Por completitud se introducirá también la

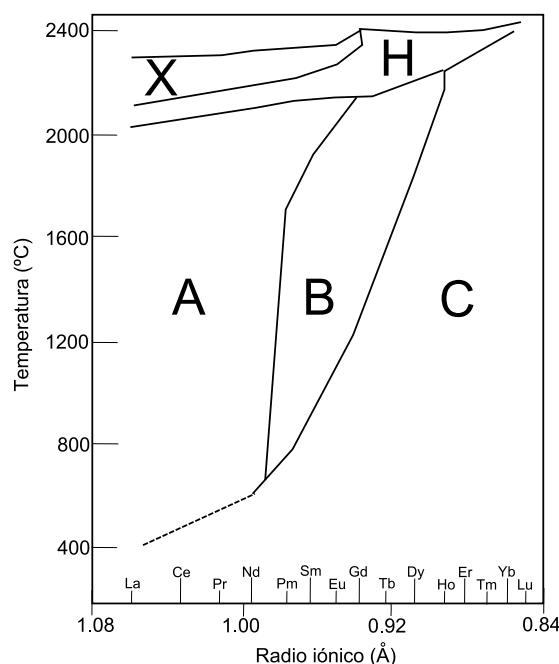


Figura 2.1: Diagrama de fases de los sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . En la parte inferior se indica el radio iónico del catión Ln. La línea punteada indica que para los cationes La a Nd la fase C es metaestable.

fase B.

## 2.2. Fase A: hexagonal

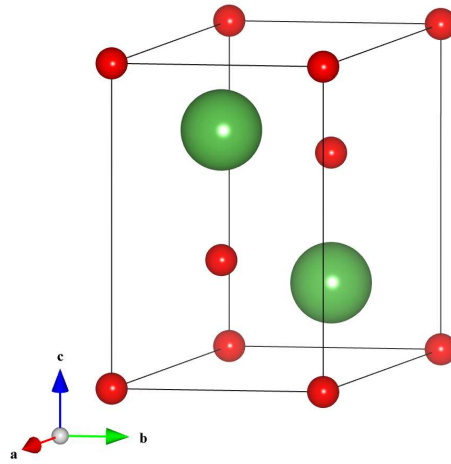
Los sesquióxidos de tierras raras que cristalizan naturalmente en la fase hexagonal ( $A\text{-RE}_2\text{O}_3$ ) se caracterizan por tener una distancia catión-oxígeno grande, siendo el  $\text{La}_2\text{O}_3$  el caso típico. En este caso el grupo espacial es  $D_{3d}^3$  (en notación de Schönflies, y  $P\bar{3}m1$  según el sistema internacional o de Hermann-Mauguin, No. 164), y se tiene una fórmula unidad por celda. Los parámetros de red  $a$  y  $c$  ( $b = a$ ) son tales que  $\frac{c}{a} \approx 1.55$ . Las posiciones de los átomos quedan determinadas por los parámetros  $u$  y  $v$ , para cationes y oxígenos, respectivamente, de forma tal que las coordenadas internas de cada átomo en la celda unidad, en unidades de los parámetros de red, quedan dadas por:

$$\begin{aligned} \text{Catión (2d):} & \quad \pm\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} u\right) \\ \text{Oxígeno 1 (1a):} & \quad (0 \ 0 \ 0) \\ \text{Oxígeno 2 (2d):} & \quad \pm\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} v\right) \end{aligned}$$

donde  $2d$  y  $1a$  indican las posiciones según la notación dada por Wyckoff, de forma tal que existen dos tipos de oxígenos en la estructura (oxígeno 1 y oxígeno 2) (Wyckoff, 1964a,b). En la Figura 2.2 se representa esta estructura<sup>1</sup>. De acuerdo con ella, existe un único sitio cristalográfico para los cationes, el cual presenta una coordinación de 7 de oxígenos primeros vecinos (ONN, por las siglas del inglés *Oxygen Nearest Neighbors*), según se grafica en la Figura

<sup>1</sup>Se utilizó el visualizador VESTA (Momma y Izumi, 2008).





(a) Celda unidad.

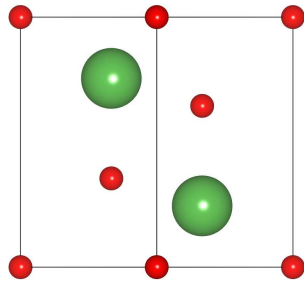
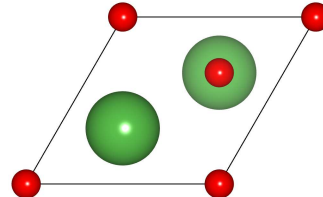
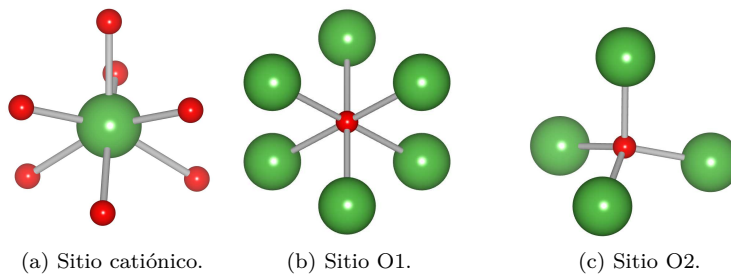
(b) Proyección en el plano  $[110]$   
(vista lateral de la celda).(c) Proyección en el plano  $[001]$   
(vista superior de la celda).

Figura 2.2: Estructura de la fase A. Las esferas pequeñas representan a los oxígenos y las grandes a los cationes.



(a) Sitio catiónico.

(b) Sitio O1.

(c) Sitio O2.

Figura 2.3: Entornos de los sitios atómicos en la fase A.

2.3a. De esta manera el entorno del catión consiste en dos grupos de 3 oxígenos dispuestos en planos paralelos a un lado y otro del catión, y un séptimo oxígeno ubicado sobre la normal a estos planos que pasa por la posición del catión. Para los oxígenos del tipo 1 (O1) se tiene una coordinación 6 (sitio octaédrico, Figura 2.3b), mientras que para los del tipo 2 (O2) se tiene coordinación 4 (sitio tetraédrico, Figura 2.3c). Todos los sitios en esta estructura presentan simetría axial.

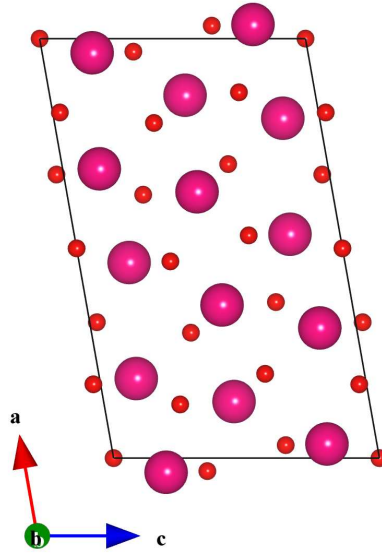


Figura 2.4: Estructura de la fase B. Las esferas pequeñas representan a los oxígenos y las grandes a los cationes.

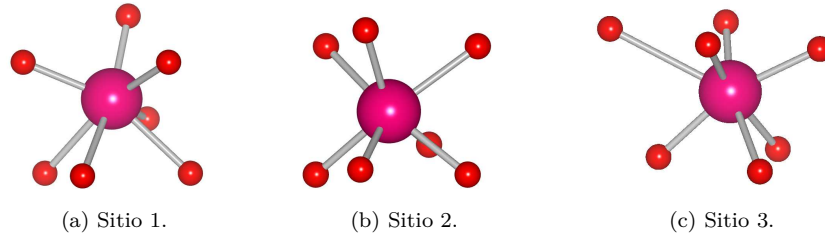


Figura 2.5: Sitios catiónicos de la fase B.

### 2.3. Fase B: monoclinica

La fase B ( $B\text{-RE}_2\text{O}_3$ ) es menos compacta que la fase A, de forma tal que se distinguen en la estructura tres sitios catiónicos inequivalentes, igualmente abundantes en la red. La estructura es monoclinica y pertenece al grupo espacial  $C_{2h}^3$  (en notación de Schönflies, y  $C2/m$  según el sistema internacional o de Hermann-Mauguin, No. 12). Los compuestos  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  son ejemplos típicos de la fase B.

En la Figura 2.4 se muestra la celda unidad de esta estructura, la cual tiene 12 cationes y 18 oxígenos, en las posiciones:

$$\begin{aligned}
 \text{Cación } (4i): & \quad \pm(u \ 0 \ v; u + \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ v) \\
 \text{Oxígeno 1 } (2b): & \quad (\frac{1}{2} \ 0 \ 0; 0 \ \frac{1}{2} \ 0) \\
 \text{Oxígeno 2 } (4i): & \quad \pm(u' \ 0 \ v'; u' + \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ v')
 \end{aligned}$$

de forma tal que hay 3 pares de valores  $u$  y  $v$  para los cationes, y hay 4 pares de valores  $u'$  y  $v'$  para los oxígenos del tipo 2, los cuales deben sumarse a los dos oxígenos del tipo 1 correspondientes a la posición  $2b$ . En la Figura 2.5 se han representado los entornos de los tres posibles sitios catiónicos. Si bien los tres sitios tienen coordinación 7, en el caso del Sitio 3

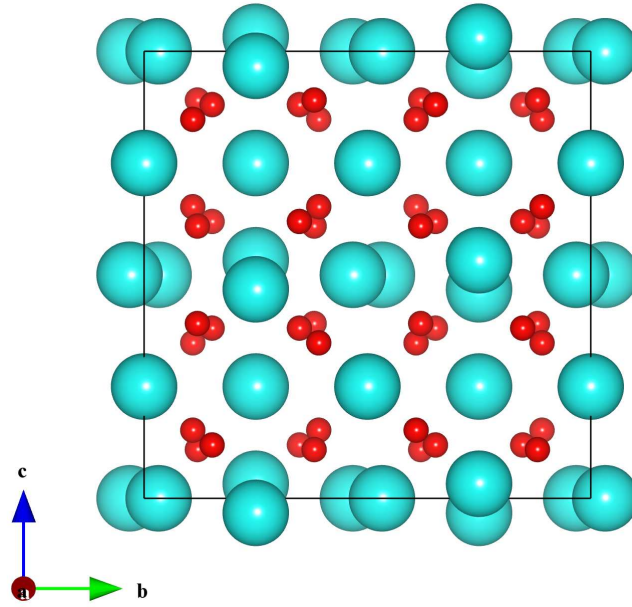


Figura 2.6: Estructura de la fase C (bixbyíta). Las esferas pequeñas representan a los oxígenos y las grandes a los cationes.

el séptimo oxígeno se encuentra a una distancia del catión considerablemente mayor que los restantes oxígenos, por lo que suele ser considerado como un sitio con 6 ONNs.

## 2.4. Fase C: cúbica

La fase C de los sesquióxidos de tierras raras RE ( $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ ) es la estructura menos compacta de las cinco mencionadas. Consiste en una estructura cristalina cúbica, la cual pertenece al grupo espacial  $T_h^7$  (en notación de Schönflies, y  $Ia\bar{3}$  según el sistema internacional o de Hermann-Mauguin, No. 206). Esta fase toma el nombre del mineral  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ , llamado *bixbyíta*. En condiciones normales el compuesto  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  es un ejemplo típico de esta fase. Además de los 19 óxidos con los que se trabajará en esta Tesis, existen otros óxidos que pueden cristalizar en la estructura bixbyíta, como por ejemplo  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ , entre otros.

En esta fase la celda unidad contiene 80 átomos: 32 cationes y 48 oxígenos, lo cual corresponde a 16 veces la fórmula unidad (Figura 2.6). Los cationes tienen una coordinación de 6 ONNs, y los oxígenos tienen coordinación 4. En el caso de los sitios catiónicos, hay dos geometrías claramente distinguibles: una exhibe simetría  $C_{2v}$  y la otra simetría  $D_{3d}$ , por lo que se llaman sitios catiónicos C y D, respectivamente.

El sitio D es axialmente simétrico y puede describirse como un catión rodeado por seis oxígenos a una misma distancia  $d_{NN}$ , los cuales ocupan los vértices de un cubo deformado, quedando libres dos vértices sobre una diagonal del cubo. En la Figura 2.7a se muestra la configuración de este sitio.

El sitio C presenta una coordinación de oxígenos vecinos más irregular, es altamente asimétrico, de forma tal que existen tres pares de valores  $d_{NN}$ . Puede pensarse como un cubo distorsio-

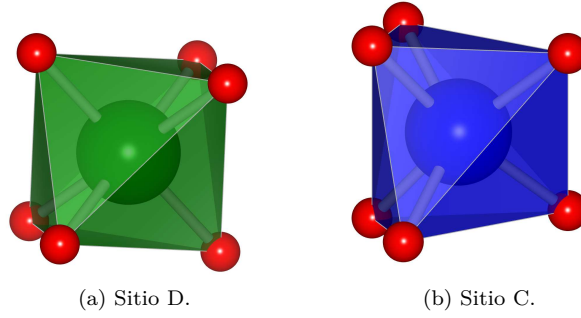


Figura 2.7: Sitios catiónicos D y C de la estructura bixbyíta.

nado similar al caso del sitio D, aunque en este caso quedan libres dos vértices sobre la diagonal de una cara del cubo (Figura 2.7b).

La abundancia relativa de los sitios en la red perfecta es tal que se tienen tres cationes en un sitio C por cada uno en un sitio D (esto es,  $f_C/f_D = 3$ ).

De acuerdo con la simetría puntual de cada uno de los sitios cristalinos de la celda unidad, las posiciones de los átomos en el sitio C quedan totalmente determinadas por un parámetro  $u$ , y la de los oxígenos por las coordenadas  $x$ ,  $y$  y  $z$ . En unidades del parámetro de red  $a$  quedan entonces definidas las coordenadas internas siguientes:

Catión del sitio D (8b):

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \text{BCC}$$

Catión del sitio C (24d):

$$\pm(u, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, u, 0; 0, \frac{1}{4}, u; -u, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, -u, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -u), \text{BCC}$$

Oxígeno (48e):

$$\pm(x, y, z; x, -y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, y, -z; -x, \frac{1}{2}-y, z; z, x, y; \frac{1}{2}-z, x, -y; -z, \frac{1}{2}-x, y; \\ z, -x, \frac{1}{2}-y; y, z, x; -y, \frac{1}{2}-z, x; y, -z, \frac{1}{2}-x; \frac{1}{2}-y, z, -x), \text{BCC}$$

donde BCC (por *Body Centered Cubic*) significa que por cada posición listada debe considerarse otra sumando  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  a las coordenadas correspondientes. Las notaciones 8b, 24d y 48e hacen referencia a las posiciones según la notación dada por Wyckoff (1964b). De esta forma en una celda unidad hay 3 tipos de sitios inequivalentes: los de los oxígenos y los catiónicos D y C, con multiplicidades 48, 8 y 24 respectivamente. En una forma alternativa puede interpretarse a la estructura como una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con una base de 40 elementos (cuyas coordenadas son las indicadas anteriormente).

## Capítulo 3

# Método APW+lo

*Y en mi retina yo separo  
el agua del cielo tenue.*

Luis Alberto Spinetta

La Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ofrece una forma práctica de resolver la ecuación de Schrödinger en el caso del problema de los muchos cuerpos, ya que logra reducirlo a un problema de una partícula en un potencial externo. Este cambio se consigue abandonando la función de onda de los muchos cuerpos, que es la solución a la ecuación de Schrödinger, en favor de una densidad, la cual depende solamente de coordenadas espaciales. De esta forma la energía del sistema se entiende como un funcional de la densidad.

En este Capítulo se presentará en forma breve el método de primeros principios utilizado en este trabajo, orientado a su aplicación al estudio de propiedades estructurales y electrónicas de los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  abordados en esta Tesis. En el Apéndice A pueden encontrarse desarrollados con mayor detalle algunos aspectos básicos de la teoría, como así también algunas de sus aplicaciones al cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas del sólido.

### 3.1. Fundamentos

Para el sistema de  $N$  átomos de número atómico  $Z$  que representa al sólido debe resolverse un problema de  $N + ZN$  partículas cargadas interactuando entre sí. El Hamiltoniano en este caso se escribe:

$$\hat{H} = \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} + \sum_i^{NZ} -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m} + \sum_i^{NZ} v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i \neq j} \tilde{U}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j), \quad (3.1)$$

donde  $M_i$  es la masa del núcleo en la posición  $\mathbf{R}_i$ , y  $m$  es la masa del electrón. En la anterior expresión el primer y segundo término corresponden al operador energía cinética de los núcleos y

de los electrones, respectivamente,  $v(\mathbf{r})$  es el potencial de interacción entre electrones y núcleos,  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  es la interacción entre los electrones de posiciones  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$ , y  $\tilde{U}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  la interacción entre los núcleos atómicos de posiciones  $\mathbf{R}_i$  y  $\mathbf{R}_j$ .

Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer pueden desacoplarse los movimientos electrónicos de los nucleares, reduciendo el problema mecanocuántico a uno de  $NZ$  cuerpos a nivel electrónico. Una manera de resolver este nuevo problema consiste en encontrar la densidad electrónica del sistema  $\rho(\mathbf{r})$  en el marco de la teoría DFT. De esta manera, para una ecuación de Schrödinger de  $N$  cuerpos, cuya solución es una función de onda de  $3N$  variables espaciales, la teoría propone en su lugar la determinación de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , de solo 3 variables, reduciendo considerablemente la dimensionalidad del problema.

En 1964 Hohenberg y Kohn plantearon, a partir de la Teoría de Thomas-Fermi-Dirac, que es posible una representación exacta del estado fundamental del problema de los muchos cuerpos estacionario y no relativista en términos de la densidad del estado fundamental (Hohenberg y Kohn, 1964). Desde entonces, este planteo logró extenderse para cubrir prácticamente todas las situaciones de interés, como por ejemplo sistemas relativistas, estados degenerados, sistemas con polarización de espín, estados excitados, etc.

De acuerdo con los teoremas de Hohenberg y Kohn, la energía  $E$  puede escribirse como un funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $E[\rho]$ , siendo mínima en el estado fundamental. Para resolver  $\rho(\mathbf{r})$ , Kohn y Sham propusieron expresar  $E[\rho]$  según:

$$E[\rho] = E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.2)$$

donde  $E_H[\rho]$  es la energía total de Hartree y  $E_{xc}[\rho]$  la energía de intercambio y correlación del sistema. El primer término corresponde a las partículas sin interactuar, y se escribe según  $E_H[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho]$ , siendo  $T_s$  la energía cinética de las partículas sin interactuar,  $U_H$  la energía de interacción clásica electrostática de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $V$  es el valor de expectación de  $v(\mathbf{r})$ . Mediante este mecanismo puede determinarse la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  a partir de la resolución de un problema tipo Schrödinger de un cuerpo:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.4)$$

donde  $|\phi_i(\mathbf{r})|^2$  representa el  $i$ -ésimo orbital de Kohn y Sham (KS),  $f_i$  es su factor de ocupación y  $v_s(\mathbf{r})$  es un potencial efectivo dado por la suma del potencial de Hartree  $v_H(\mathbf{r})$ , el de intercambio y correlación  $v_{xc}(\mathbf{r})$  y el externo  $v(\mathbf{r})$ :

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

donde  $v_H(\mathbf{r})$ ,  $v_{xc}(\mathbf{r})$  y  $v(\mathbf{r})$  son derivadas funcionales del potencial de Hartree  $U_H[\rho]$ , de

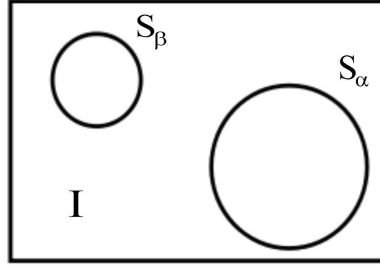


Figura 3.1: Esquema de las regiones en el método APW.  $S_\alpha$  y  $S_\beta$  representan regiones atómicas, e  $I$  la región intersticial.

$E_{xc}[\rho]$  y de  $V[\rho]$ , respectivamente. De esta manera, las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5 sientan los pasos con que se resuelve el problema en forma iterativa mediante un ciclo autoconsistente. Esto es, a partir de una base inicial  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$  propuesta, se calculan  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $v_H(\mathbf{r})$  y  $v_{xc}(\mathbf{r})$ , para resolver el problema tipo Schrödinger dado por la ecuación 3.3, obtener un nuevo conjunto  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$  y volver a calcular los potenciales (ver Apéndice A).

Si bien el problema de los muchos cuerpos es reducido al aplicar la DFT, la resolución del problema que se alcanza requiere de aproximaciones para  $E_{xc}$ . El primer inconveniente que emerge en este método es que no existe una guía para la construcción de este funcional, por lo que en la práctica se recurre a distintas aproximaciones para el mismo.

Los trabajos con los que Kohn, Hohenberg y Sham formularon la DFT han tenido un extenso desarrollo (en particular continúan reportándose aproximaciones más eficientes para  $E_{xc}$ ), como también su aplicación en diversas áreas de la física y de la química, de forma tal que hoy es una técnica estándar en ciencia de los materiales (Burke, 2012).

Para este trabajo se han utilizado las aproximaciones más usuales a  $E_{xc}[\rho]$ : la aproximación LDA (por *Local Density Approximation*, propuesta por Perdew y Wang (1992)), la cual ha sido la primera en desarrollarse y la más ampliamente utilizada, y la aproximación de desarrollo reciente WC-GGA (por *Wu and Cohen Generalized Gradient Approximation*, propuesta por Wu y Cohen (2006)). También se consideró la polarización de espín con la aproximación LSDA (por *Local Spin Density Approximation*). En el Apéndice A, Sección A.2, se describen brevemente estas formas de aproximar  $E_{xc}[\rho]$ .

El mecanismo de resolución requiere además de la elección de una base de autofunciones  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ , la cual suele escogerse a fin de adecuar el método al problema que se quiere estudiar. En esta Tesis se ha escogido la base APW+lo (por *Augmented Plane Waves plus local orbitals*), la cual es implementada en el código WIEN2k (Blaha *et al.*, 2012).

En el método APW se divide al cristal en regiones atómicas  $S_\alpha$ , delimitadas por radios de *muffin-tin*  $R_{MT}$  en torno a los átomos, y la región intersticial (Figura 3.1). Para las funciones de la base se propone un desarrollo con ondas planas en región intersticial y con armónicos esféricos en las esferas atómicas (Ashcroft y Mermin, 1976). La base APW+lo extiende la base del método APW según los denominados “orbitales locales” propuestos por Sjöstedt *et al.*, los cuales son incorporados para mejorar la eficiencia de los cálculos (ver Apéndice A.3.1)

(Sjöstedt *et al.*, 2000; Madsen *et al.*, 2001). Dado que esta base fue la elegida para el cálculo de las distintas propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas abordados, se hablará de *método APW+lo* para referirse al método de primeros principios utilizado.

En este punto cabe señalar que la aplicación del método *ab initio* con las aproximaciones a  $E_{xc}$  mencionadas tiene limitaciones conocidas. En este sentido, se sabe que la teoría DFT subestima los valores experimentales de la energía de banda prohibida (o *gap*)  $E_g$  en semiconductores y aisladores (Perdew, 1985, 1986; Yakovkin y Dowben, 2007; Tran y Blaha, 2009). Sin embargo, tal “deficiencia” no invalida la descripción de la estructura de bandas y el cálculo de distintos observables que dependen del estado fundamental. Recientemente se propuso un método alternativo que mejora las predicciones de las energías  $E_g$ , el cual consiste en la utilización de un potencial  $v_{xc}(\mathbf{r})$  de tipo Becke-Johnson (ver Apéndice A.2.4).

Para sistemas que involucran electrones fuertemente correlacionados, como es el caso de los electrones  $4f$  correspondientes a los cationes Ln en los sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , se requiere de una aproximación a  $E_{xc}$  que considere la fuerte repulsión coulombiana entre estos electrones. En esta Tesis se aplicó el método *Coulomb Corrected Local Spin Density Approximation* (LSDA+ $U$ ), el cual localiza los electrones Ln- $4f$  a través de la aplicación de un parámetro de Hubbard  $U$  en los orbitales correspondientes (ver Apéndice A.2.3).

## 3.2. Gradiente de campo eléctrico

Como se ha dicho, el GCE es una magnitud vinculada directamente con la distribución electrónica de carga en la escala atómica. Se trata de un tensor de rango 2, simétrico y de traza nula, definido a partir de segundas derivadas al potencial electrostático  $V$  respecto a las coordenadas  $x_i$ , el cual es evaluado en el núcleo de interés (ubicado en el origen de coordenadas):

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (3.6)$$

Se denominan a sus componentes diagonales  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  y  $V_{zz}$ , y de acuerdo con la ecuación de Laplace  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ . Estas tres componentes se ordenan arbitrariamente de forma tal que  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ . En notación cartesiana se trata entonces con una matriz de 3 x 3 simétrica y sin traza, lo que se corresponde a 5 grados de libertad. Usualmente se reporta el GCE en términos de la componente principal mayor  $V_{zz}$  del tensor diagonalizado y el parámetro de asimetría  $\eta$ , definido según:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (3.7)$$

Con esta definición  $0 \leq \eta \leq 1$ , siendo nulo para el caso con simetría axial ( $V_{xx} = V_{yy} = -\frac{1}{2}V_{zz}$ ) y 1 para el mayor grado de asimetría en el GCE ( $V_{xx} = 0$ ,  $V_{zz} = -V_{yy}$ ).

$V_{zz}$  depende de  $\rho(\mathbf{r})$  según:



$$V_{zz} = \int \rho(\mathbf{r}) \frac{2P_2(\cos(\theta))}{r^3} d\mathbf{r}, \quad (3.8)$$

siendo  $P_2(\cos(\theta))$  el polinomio de Legendre de orden 2 (Kaufmann y Vianden, 1979). Nótese que la gran sensibilidad del GCE reside en que ante pequeños cambios en la simetría de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  se tienen grandes cambios en  $V_{zz}$ , de acuerdo con la dependencia con  $r^{-3}$ , siendo  $r$  la distancia entre el punto de medición o cálculo del tensor GCE y el punto de la distribución de carga que lo origina.

En coordenadas esféricas las 5 componentes del tensor GCE se obtienen a partir del desarrollo según los índices “angulares”  $L$  y  $M$  ( $L=2, M=0, \pm 1, \pm 2$ ), naturales del método APW. Para ello se desarrolla  $\rho(\mathbf{r})$  según:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} \rho_{LM}(r') Y_M^L(\hat{\mathbf{r}}') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (3.9)$$

$$\rho_{LM}(r) = \sum_{E < E_F} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} R_{lm}(r) R_{l'm'}(r) G_{ll'}^{Mmm'}, \quad (3.10)$$

donde  $S_\alpha$  e  $I$  refieren a las regiones atómicas e intersticial en que se divide al sólido en el método APW (ver Figura 3.1).  $R_{lm}(r)$  surge de la parte radial de la solución de Schrödinger de cada sitio atómico ( $R_{lm}(r) = A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k} + \mathbf{K}^*} A_{l'm'}^{\alpha, \mathbf{k} + \mathbf{K}} u_l(r) u_{l'}(r)$ ), y  $G$  son los números de Gaunt. Este desarrollo por partes para  $\rho(\mathbf{r})$  es análogo al utilizado en el desarrollo del potencial  $v(\mathbf{r})$  según la base de autofunciones APW (expresión A.30). De esta manera  $V_{zz}$  se relaciona con el coeficiente  $V_{20}$  del desarrollo en armónicos esféricos del potencial (Blaha *et al.*, 1988):

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{V_{20}(r)}{r^2}, \quad (3.11)$$

donde  $V_{20}$  en  $r=0$  se obtiene a partir de  $V_{LM}(r)$  (Weinert, 1981):

$$\begin{aligned} V_{20}(0) = & \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_{MT,\alpha}} \frac{\rho_{20}}{r^3} r^2 dr - \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_{MT,\alpha}} \frac{\rho_{20}}{r^3} \left( \frac{r}{R_{MT,\alpha}} \right)^5 r^2 dr \\ & + 4\pi \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} J_2(K R_{MT,\alpha}) Y_{20}(\hat{\mathbf{K}}), \end{aligned} \quad (3.12)$$

siendo  $R_{MT,\alpha}$  el radio de *muffin tin* ( $R_{MT}$ ) de la esfera atómica  $S_\alpha$ ,  $V_{\mathbf{K}}$  un coeficiente del desarrollo de  $V(\mathbf{r})$  en ondas planas para la región  $I$  (análogo a  $\rho_K$ , ver A.30) y  $J_2(r)$  la función esférica de Bessel de orden 2. Con esta última expresión puede entonces calcularse el GCE en forma directa de acuerdo con las magnitudes tratadas durante el ciclo autoconsistente.

En la expresión 3.12 el primer término representa una contribución de valencia al GCE, la cual proviene de la integración de la componente no esférica de la densidad electrónica ( $\rho_{20}$ ) en la región atómica acotada por  $R_{MT,\alpha}$ . Los restantes términos representan una contribución de la red al GCE (producto de  $\rho(\mathbf{r})$  fuera de la esfera  $S_\alpha$ ), siendo el segundo término de la expresión 3.12 el que garantiza la continuidad de  $V(\mathbf{r})$  en  $r = R_{MT,\alpha}$ . De esta manera, las contribuciones de valencia y de red al GCE son en general dependientes de la elección del valor de  $R_{MT}$ . Nótese que el primer término en la expresión 3.12 puede obtenerse rápidamente a

$l$	$l'$	Denominación
1	1	$p-p$
2	2	$d-d$
3	3	$f-f$
0	2	$s-d$
1	3	$p-f$

Tabla 3.1: Contribuciones al GCE según valores  $l$  y  $l'$ .

partir de 3.8 y 3.9, sabiendo que  $P_2 \propto Y_{20}$ .

Debe aclararse que con el método APW la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  normalmente refiere a los estados elegidos como estados de valencia, los cuales no están acotados a las regiones esféricas  $S_\alpha$ . Los restantes estados en cambio, los llamados de carozo, son tomados como esféricos, y por lo tanto no contribuyen a  $V_{20}$ .

Finalmente es importante destacar que de acuerdo con el desarrollo de  $\rho_{20}(r)$  dado por la expresión 3.10 pueden obtenerse las diferentes contribuciones al GCE de acuerdo con las combinaciones posibles de  $l$  y  $l'$  tales que  $G \neq 0$  (ver Tabla 3.1).

### 3.3. Detalles del cálculo

En este trabajo ha sido aplicado el método APW+lo al estudio de propiedades estructurales y electrónicas en las fases A y C de los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros y dopados con Cd y Ta, utilizando el código WIEN2k (Blaha *et al.*, 2012).

Los cálculos fueron realizados en el cluster de cómputo Bose del Departamento de Física (10 computadoras con procesadores *Intel Pentium Core 2 Quad*), como así también en computadoras personales adicionales equipadas con procesadores *Intel Core i7*.

El tiempo computacional necesario para completar el cálculo en un dado sistema depende del tamaño de la celda unidad del sistema en particular y del criterio de convergencia elegido. A modo orientativo, cálculos como los que se presentarán en los siguientes Capítulos para el caso de una bixbyíta dopada han demandado varias semanas de cómputo.

#### 3.3.1. Sistemas puros

Para los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  se aplicó el método APW+lo a las estructuras presentadas en el Capítulo 2, lo cual significa tratar con 5 átomos por celda unidad en el caso de la fase A, y 40 átomos por celda unidad en el caso de la fase bixbyíta.

Las pruebas de convergencia de los resultados en función de los parámetros del método serán presentadas en el Capítulo 6, previo a la presentación de las predicciones *ab initio* obtenidas en este tipo de sistemas. Como se verá, los resultados finales que se reportan corresponden a  $R_{MT}K_{\text{máx}} = 7$  y una grilla de 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin (lo cual corresponde a 12 puntos  $k$  en la zona irreducible en el caso de la fase A, y a 8 puntos para la fase C).

Debe señalarse también el tratamiento dado a los distintos orbitales de los cationes que

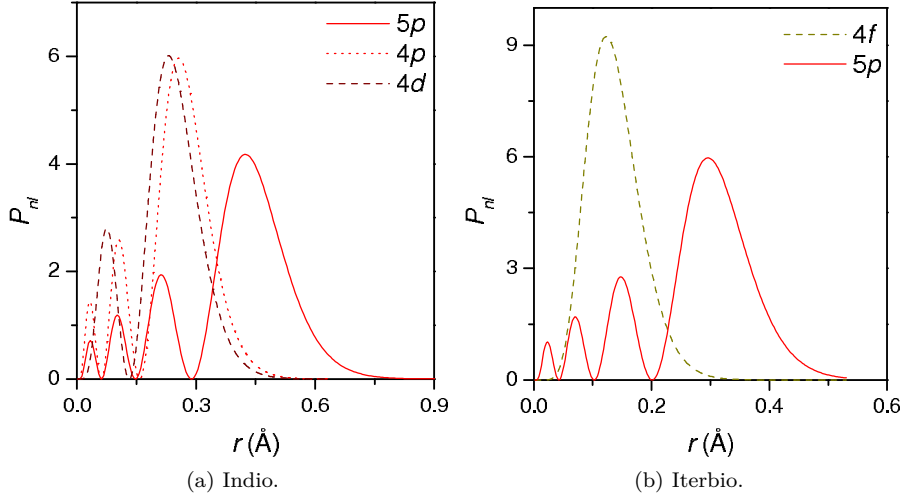


Figura 3.2: Distribución radial de probabilidad  $P_{nl}(r)$  para los orbitales tratados como valencia en In y Yb.

conforman cada óxido. Partiendo de los estados electrónicos correspondientes a los átomos constituyentes, se han considerado como estados de valencia aquellos con energías superiores a los -7 Ry. Esta energía de corte es tal que en el caso de los oxígenos todos los electrones son tratados como electrones de valencia, mientras que para los cationes se consideran de valencia aquellos de los últimos dos o tres niveles electrónicos (parcialmente) ocupados. Por ejemplo, en el caso del In son tratados como valencia los estados  $n=4$  y  $n=5$ , mientras que para los lantánidos se incorporan además aquellos con  $n=6$  (orbital  $6s$ ).

En la Figura 3.2 se han graficado las distribuciones radiales de probabilidad  $P_{nl}(r) = r^2 |u_{nl}(r)|^2$  para el caso de los átomos libres In y Yb, como representativos de los casos a tratar. Estas distribuciones se verán modificadas al considerar los sesquióxidos, pero sirven para tener una idea *a priori* del posible origen del GCE en cada caso, ya que es la distribución no esférica de  $\rho(\mathbf{r})$  en la cercanía del núcleo bajo estudio la que lo determina<sup>1</sup>. En este sentido, se supone que la cercanía al origen de los nodos de  $P_{nl}(r)$  (de  $n-l-1$  nodos) determina en cada caso si el orbital correspondiente participa en mayor o menor medida en el GCE. Por otra parte, la Figura 3.2 muestra que la distribución electrónica está acotada a una región cercana al núcleo, por lo que una elección de los radios  $R_{MT}$  del orden de 1 Å resulta adecuada para el tratamiento con el método APW+lo. En la Figura 3.2b se muestra además que los orbitales  $4f$  se encuentran menos extendidos que los  $5p$ . Como se mencionó, la localización de los electrones  $4f$  (debido a la repulsión coulombiana mutua entre electrones  $f$ ) requiere de la utilización de un potencial dependiente del orbital para una descripción adecuada, lo cual puede implementarse a través del método LSDA+ $U$ .

Por último, para los sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  se han considerado los efectos relativistas a través del acoplamiento espín-orbita (SOC), puesto que esta corrección adquiere mayor relevancia al incrementarse el número atómico  $Z$  del catión (ver Sección A.7) (García Solé *et al.*, 2005).

<sup>1</sup>Por ello se ha decidido no graficar en la Figura 3.2 a los orbitales esféricos  $s$ .

### 3.3.2. Sistemas dopados

El tratamiento de los sistemas dopados se realizó sustituyendo un catión del sistema puro por un átomo-impureza Cd o Ta.

En el caso de la fase C existen dos opciones en la sustitución, dependiendo si la misma se realiza para un catión del sitio C o D. En cualquiera de estos casos la dilución de la impureza es la misma. Para este trabajo se usó una dilución de 1 impureza por cada 16 cationes (1:16). Nótese que la celda unidad presentada en el Capítulo 2 cuenta con 32 cationes (16 cationes BCC), por lo que la dilución elegida corresponde a 2 impurezas por celda unidad, distantes en  $\sqrt{3}a/2$  una de la otra.

En el caso de la fase A la sustitución de un catión del sistema puro por un átomo dopante significa reemplazar la mitad de los cationes, puesto que originalmente la celda tiene dos. Para evitar esta situación se procedió según el método de la supercelda, tratando como celda unidad una de dimensiones  $2a \times 2a \times 2c$ . De esta manera la distancia mínima entre impurezas es de  $2a$ , y su dilución, al igual que en el caso de la bixbyíta, resulta 1:16.

Se probó que la dilución utilizada fuese adecuada, realizando algunas pruebas auxiliares con diluciones mayores y comparando las predicciones obtenidas.

Por ultimo, debe señalarse que existen dos cuestiones importantes a tener en cuenta durante el proceso de sustitución mencionado, las cuales se espera que afecten fuertemente al GCE:

- Los cambios estructurales inducidos por la impureza. Dado que no se trata de un átomo nativo de la red puede suceder que el entorno de la impureza se altere, de forma tal que las distancias a los oxígenos primeros vecinos  $d_{NN}$  cambien respecto de las correspondientes al sistema puro. La optimización geométrica del sistema dopado permitirá determinar las nuevas distancias  $d_{NN}$ .
- El estado de carga de la impureza. Debido a la sustitución de un átomo RE por uno de otro grupo en la tabla periódica puede aparecer un nivel donador o aceptor en la DOS, cuya ocupación dependerá del estado de carga de la impureza. Un análisis del estado de carga en cada caso servirá para estudiar la relación del nivel de impureza con  $\rho(\mathbf{r})$ , como así también la incidencia del cambio del estado de carga de la impureza en el GCE.

Estos aspectos serán analizados en detalle al momento de la presentación de las predicciones para los sesquióxidos dopados con impurezas Cd y Ta, en los Capítulos 8 y 9, respectivamente.

## Capítulo 4

# Correlaciones Angulares Perturbadas

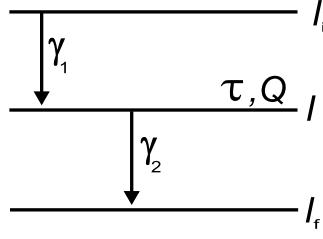
*Cae una lluvia tan fina que no parece que llueve...*

Francisco López Merino

La técnica experimental de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (TDPAC, o simplemente PAC) es una técnica hiperfina basada en la interacción entre un núcleo nativo o adecuadamente introducido en la red bajo estudio y los campos extranucleares. Una de las variantes de esta técnica es mediante la utilización de un núcleo-sonda radiactivo adecuado que emita dos radiaciones  $\gamma$  sucesivas en cascada durante su desexcitación (variante llamada  $\gamma$ - $\gamma$  PAC). Para el caso de la interacción cuadrupolar eléctrica la correlación angular de la radiación emitida por el núcleo interactuando con el campo extranuclear permite determinar la magnitud, simetría y orientación del tensor GCE en el sitio del átomo-sonda. De esta manera, con esta técnica experimental es posible extraer información respecto de la distribución de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ .

El método experimental se basa en la detección de la distribución angular de las dos emisiones  $\gamma$  de la llamada *cascada*  $\gamma$ - $\gamma$ , en función de la diferencia temporal de emisión entre las mismas. Debido a la conservación del momento angular, la dirección de emisión de un rayo  $\gamma$  en un decaimiento depende de la orientación del espín nuclear y de la multipolaridad de las radiaciones emitidas. En el caso de una cascada  $\gamma$ - $\gamma$ , la orientación del espín nuclear del estado intermedio depende de la dirección en que fue emitida la primer radiación. Por esta razón las direcciones de emisión de la primera y segunda radiación de la cascada,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , se encuentran correlacionadas.

La diferencia máxima de intensidad en el patrón de radiación en función de la dirección de detección de  $\gamma_2$  respecto de la dirección de detección de  $\gamma_1$  se denomina *anisotropía*. Con la espectroscopía PAC se analizan los cambios en la anisotropía, producidos por los campos extranucleares, en función del tiempo  $t$  transcurrido entre las emisiones de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , lo cual

Figura 4.1: Esquema de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$ 

permite determinar los parámetros hiperfinos que caracterizan a dichos campos.

Usualmente, el núcleo-sonda estudiado es una impureza en el sistema bajo estudio, por lo que una buena interpretación de los resultados dados por esta técnica requiere de un conocimiento acerca de las diferencias entre la impureza y el ion nativo desplazado de la red al dopar el cristal.

Un análisis más detallado de esta técnica y sus fundamentos teóricos puede encontrarse en el libro de Frauenfelder y Steffen (1966). En este Capítulo se realizará una breve descripción de la misma, orientada específicamente según los objetivos de esta Tesis.

## 4.1. Fundamentos

La técnica experimental se basa en la correlación entre las direcciones de emisión de las radiaciones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  emitidas al producirse una cascada  $\gamma$ - $\gamma$  en un núcleo en desexcitación. En la Figura 4.1 se representa tal cascada  $\gamma$ - $\gamma$ , la cual consiste en el pasaje de un estado nuclear de momento angular inicial  $I_i$  a uno de momento angular final  $I_f$ , pasando por el estado intermedio  $I$ , de vida media  $\tau$  y momento cuadrupolar  $Q$ .

La correlación angular existente entre las radiaciones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  puede ser perturbada si durante la vida del estado intermedio  $I$  el núcleo interactúa con su entorno. Esta *correlación angular perturbada* puede ser medida, lo cual provee información de la estructura local y su dinámica.

Este trabajo se focalizó en la interacción cuadrupolar nuclear eléctrica solamente, la que consiste en la interacción eléctrica de la distribución de carga no esférica del núcleo (representada por  $Q$ ) con el GCE originado por la carga cercana al núcleo (de acuerdo con su dependencia con  $r^{-3}$ , ver Sección 3.2).

De acuerdo con una interpretación cuántica, la orientación del momento angular nuclear  $I$  toma valores discretos, dados por el número cuántico magnético  $m$ . En la Figura 4.2 se esquematiza el caso de un núcleo interactuando con un GCE con simetría axial ( $\eta=0$ ). En este caso el GCE rompe la degeneración dada por  $m$ , y la energía del sistema se desdobra según los niveles  $E_m$ , que dependen de la orientación del momento angular  $I$ :

$$E_m = eQV_{zz} \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}, \quad (4.1)$$

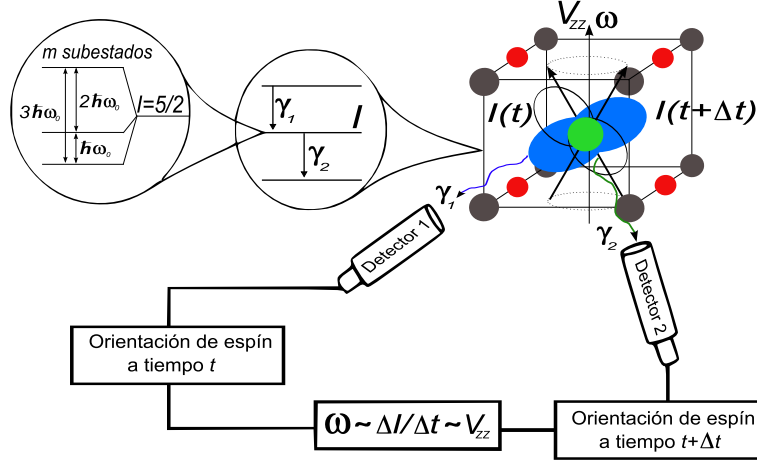


Figura 4.2: Representación de una correlación angular perturbada. En el caso  $I=5/2$  y GCE con simetría axial se miden frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2 = 2\omega_1$  y  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  (esquemático en el globo de la izquierda).

donde  $I$  y  $Q$  refieren al nivel intermedio, y  $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ .

En un caso más general donde el GCE no es axialmente simétrico los autovalores de la energía de interacción adoptan expresiones más complejas, pero se tiene la misma cantidad de subniveles.

En espectroscopía PAC se mide el desdoblamiento de estos niveles de energía. En la Figura 4.2 se representa un caso con  $I=5/2$  y un GCE con simetría axial, lo cual da lugar a tres subniveles distanciados en energía  $\Delta E_{mm'}$ :

$$\Delta E_{mm'} = E_m - E_{m'} = 3eQV_{zz} \frac{m^2 - m'^2}{40}. \quad (4.2)$$

Las posibles *frecuencias de transición*  $\omega_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) corresponden a las distintas transiciones  $\Delta E_{mm'}$ , y pueden entenderse como frecuencias de precesión posibles según el Teorema de Larmor. Para el caso con simetría axial representado en la Figura 4.2 se tiene  $\omega_1 = 6\omega_Q$ ,  $\omega_2 = 2\omega_1$  y  $\omega_3 = 3\omega_1$ , donde  $\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{40\hbar}$ .

En el caso general donde el GCE no es axialmente simétrico las frecuencias de transición pueden expresarse utilizando las funciones  $g_n(\eta)$ , las cuales tienen una solución analítica (Mendoza-Zélis *et al.*, 1977):

$$\omega_n(\eta, \omega_Q) = \frac{20}{\pi} g_n(\eta) \omega_Q. \quad (4.3)$$

En la Figura 4.3 se han graficado las funciones  $g_n(\eta)$  y los cocientes de las frecuencias de interacción en función del parámetro de asimetría  $\eta$ .

#### 4.1.1. Función de correlación angular

La función de correlación angular  $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)$  es una función de probabilidad que relaciona las direcciones  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  de emisión de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , respectivamente, en función del tiempo  $t$  que

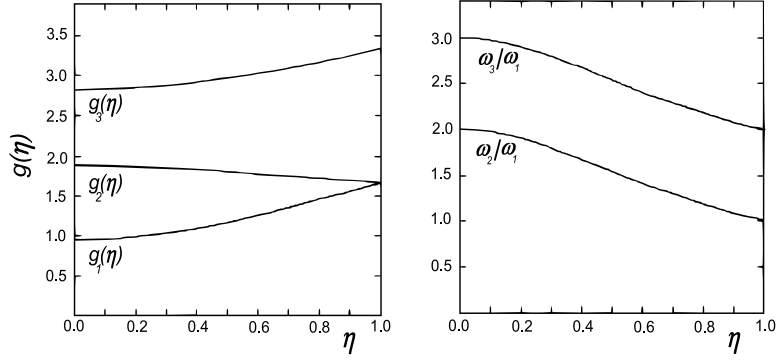


Figura 4.3: Funciones  $g_n(\eta)$  y cociente de las frecuencias  $\omega_2/\omega_1$  y  $\omega_3/\omega_1$  en función de  $\eta$ .

transcurre entre ambas emisiones. En ausencia de interacciones hiperfinas se habla de *correlación angular  $\gamma$ - $\gamma$  no perturbada*. Una vez que  $\gamma_1$  ha sido emitido en la dirección  $\mathbf{k}_1$  dentro del ángulo sólido  $d\Omega_1$ , la probabilidad que  $\gamma_2$  sea emitido en la dirección  $\mathbf{k}_2$  dentro del ángulo sólido  $d\Omega_2$  en el intervalo de tiempo comprendido entre  $t$  y  $t+dt$  está descrita por  $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)e^{-t/\tau}d\Omega_1d\Omega_2dt$ .

La función  $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)$  no perturbada, que no depende de  $t$ , está dada por:

$$W(\theta) = \sum_{K=0}^{K_{\text{máx}}} A_{KK} P_K(\cos(\theta)), \quad (4.4)$$

siendo  $\theta$  el ángulo entre las direcciones  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ ,  $P_K(\cos(\theta))$  es el  $K$ -ésimo polinomio de Legendre, y los coeficientes  $A_{KK}$  se llaman *coeficientes direccionales* o *coeficientes de anisotropía* (Frauenfelder y Steffen, 1965; Rentería, 1992). Estos coeficientes miden la desviación respecto del caso isotrópico ( $W(\theta) = 1$ ), y dependen de  $I$  y de la multipolaridad de las radiaciones emitidas, de forma tal que el subíndice  $K$  puede tomar sólo valores pares ( $K = 2, 4, \dots, K_{\text{máx}}$ , con  $K_{\text{máx}} = \text{Min}\{2I, 2L_1, 2L_2\}$ , siendo  $L_i$  es el momento angular de  $\gamma_i$ ). La normalización de la ecuación 4.4 se realiza tomando  $A_{00} = 1$  y, como puede verse, un patrón anisotrópico requiere la condición  $I \geq 1$ . A su vez, debido al hecho que las probabilidades de transición entre estados nucleares decrecen al incrementarse el momento angular de la radiación emitida, en general  $K_{\text{máx}}$  no es mayor que 4.

#### 4.1.2. Factor de perturbación

Los campos extranucleares rompen la degeneración de los subestados del estado intermedio de espín  $I$ , dando lugar a las *correlaciones angulares  $\gamma$ - $\gamma$  perturbadas*, siendo un desdoblamiento típico de los niveles de energía  $\Delta E$  del orden de unos  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  eV. Este valor es pequeño comparado con las energías de transición nuclear (de unos 100 keV o mayores).

En la función de correlación angular se introducen estos efectos perturbativos a través de un *factor de perturbación*  $G_{KK}(t)$ :

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_{K=0}^{K_{\text{máx}}} A_{KK} G_{KK}(t) P_K(\cos(\theta)). \quad (4.5)$$



$G_{KK}(t)$  contiene toda la información de la interacción hiperfina entre el campo externo y el núcleo, y su forma depende del tipo de interacción hiperfina (lo que incluye dependencia con el tiempo y tipo de muestra). Para una interacción cuadrupolar eléctrica y campo externo estático (independiente del tiempo) en una muestra policristalina toma la siguiente forma:

$$G_{KK}(t) = \sum_{n=0}^{n_{m\acute{a}x}} S_{Kn} \cos(\omega_n t). \quad (4.6)$$

Los coeficientes y frecuencias de este desarrollo son los que caracterizan a las interacciones hiperfinas, y dependen del valor  $I$  del estado intermedio. La normalización se realiza según  $\sum_{n=0}^{n_{m\acute{a}x}} S_{Kn} = 1$ , dado que debe cumplirse la condición  $G_{KK}(t=0) = 1$ .

## 4.2. Determinación experimental de $W(\theta, t)$

Experimentalmente la información asociada a una interacción hiperfina se encontrará una vez determinados los valores de  $G_{KK}(t)$ . Para los núcleos radioactivos empleados en este trabajo, el coeficiente  $A_{44}$  es del orden del 1 % de  $A_{22}$ , por lo que pueden considerarse sólo los primeros dos términos del desarrollo de la función de correlación:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22}G_{22}(t)P_2(\cos(\theta)), \quad (4.7)$$

y  $G_{22}(t)$  puede escribirse:

$$G_{22}(t) = S_{2,0}(\eta) + \sum_{n=1}^3 S_{2,n}(\eta) \cos(\omega_n(\eta, \omega_Q)t). \quad (4.8)$$

Como se mencionó,  $G_{22}(t)$  depende de los parámetros hiperfinos  $\eta$  y  $\omega_Q$ , necesarios para caracterizar el GCE en la muestra policristalina. Para las sondas con  $I=5/2$  los parámetros  $S_{2,n}$  son funciones bien conocidas de  $\eta$  (Mendoza-Zélis *et al.*, 1977; Butz, 1989, 1992). Luego, realizando una medida de la correlación angular y conociendo el momento cuadrupolar nuclear  $Q$ , puede obtenerse el valor de  $V_{zz}$  y  $\eta$  en el sitio del núcleo-sonda.

En la práctica, para un cierto arreglo experimental, se mide el número de coincidencias  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  en función del tiempo  $t$  de emisión de  $\gamma_2$  respecto del de  $\gamma_1$ . Las coincidencias  $C^{exp}(\theta, t)$  detectadas según un ángulo  $\theta$  entre las direcciones de emisión de las radiaciones se escribe:

$$C^{exp}(\theta, t) = AP_1P_2\epsilon W^{exp}(\theta, t)e^{-t/\tau} + C_A, \quad (4.9)$$

siendo  $W^{exp}(\theta, t)$  la función de correlación angular perturbada,  $A$  es la actividad de la muestra,  $P_1$  es la probabilidad de emisión de  $\gamma_1$  por cada desintegración del núcleo padre de la sonda,  $P_2$  es la probabilidad de emisión de  $\gamma_2$  respecto de la emisión de  $\gamma_1$ ,  $\epsilon$  es la eficiencia efectiva del sistema de detección y  $C_A$  son las coincidencias accidentales detectadas. Esta última corresponde a emisiones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  provenientes de núcleos diferentes, su magnitud es proporcional a  $A^2$  y a la resolución temporal del equipo  $r(t)$ . Por otro lado, puede escribirse  $\epsilon = \epsilon_1\epsilon_2\epsilon_C$ , siendo

$\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  las eficiencias absolutas de los detectores para las radiaciones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , respectivamente, y  $\epsilon_C$  la eficiencia del circuito de coincidencias.

$W^{exp}(\theta, t)$  surge de considerar la resolución temporal  $r(t - t')$  del equipo, según la cual dos eventos no simultáneos pueden detectarse como tales, o viceversa. Teniendo en cuenta el vínculo temporal entre las emisiones sucesivas de las radiaciones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  dado por el decaimiento exponencial según la vida media del nivel intermedio  $e^{-t'/\tau}$ , se obtiene la función de correlación angular  $W^{exp}(\theta, t)$  de la convolución de  $W(\theta, t)$  con  $r(t - t')$ :

$$W^{exp}(\theta, t) = \frac{\int_0^\infty r(t - t')W(\theta, t')e^{-t'/\tau} dt'}{\int_0^\infty r(t - t')e^{-t'/\tau} dt'}. \quad (4.10)$$

Utilizando la relación 4.7 se llega a la siguiente expresión:

$$W^{exp}(\theta, t) = 1 + A_{22}^{exp} G_{22}^{exp}(t) P_2(\cos(\theta)). \quad (4.11)$$

Aquí  $A_{22}^{exp}$  es menor que el valor teórico correspondiente debido al ángulo sólido finito subtendido por los detectores y al tamaño finito de la fuente radioactiva. Se ha definido un factor de perturbación experimental  $G_{22}^{exp}(t)$ :

$$G_{22}^{exp}(t) = \frac{\int_0^\infty r(t - t')G_{22}(t')e^{-t'/\tau} dt'}{\int_0^\infty r(t - t')e^{-t'/\tau} dt'}. \quad (4.12)$$

Nótese que midiendo coincidencias para dos valores  $\theta$  diferentes se puede determinar experimentalmente  $G_{22}(t)$ , ya que con la expresión 4.7 (o su análoga ecuación 4.11) puede construirse para cada instante  $t$  un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas ( $A_{22}$  y  $G_{22}$ ). En los experimentos que se presentarán se escogieron  $\theta = 90^\circ$  y  $\theta = 180^\circ$ , ya que en estos ángulos la distribución de radiación del núcleo-sonda presenta la mayor diferencia relativa de intensidad. Se define entonces la función llamada *relación de asimetría*, *espectro de precesión de espín* o simplemente *espectro PAC*,  $R(t)$ :

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} \approx A_{22}^{exp} G_{22}^{exp}(t), \quad (4.13)$$

donde  $C(\theta, t) = C^{exp}(\theta, t) - C_A$ . Esta relación es tal que conociendo  $A_{22}^{exp}$  puede determinarse  $G_{22}^{exp}(t)$ .

En la Figura 4.4 se han simulado espectros  $R(t)$  para  $I = 5/2$  y diferentes valores de  $\eta$ . Resulta útil graficar las transformadas de Fourier respectivas, puesto que en ellas se visualizan las frecuencias de transición. Nótese que la anisotropía experimental  $A_{22}^{exp}$  puede determinarse midiendo la correlación angular para GCE nulo sobre el sitio del núcleo-sonda (Figura 4.4 a)), o bien del espectro  $R(t)$  evaluado a  $t=0$ .

La convolución de  $G_{22}(t)$  con la respuesta temporal del equipo da lugar a  $G_{22}^{exp}(t)$  (ver ecuación 4.11), la cual, en forma análoga al desarrollo dado por la ecuación 4.8, puede aproximarse a través de la introducción de factores efectivos  $S_{2,n}^{fec}(\omega_n)$ . De esta forma, cuanto peor sea la respuesta temporal del equipo (dada por  $\tau_{res}$ ) mayor será la atenuación observada en

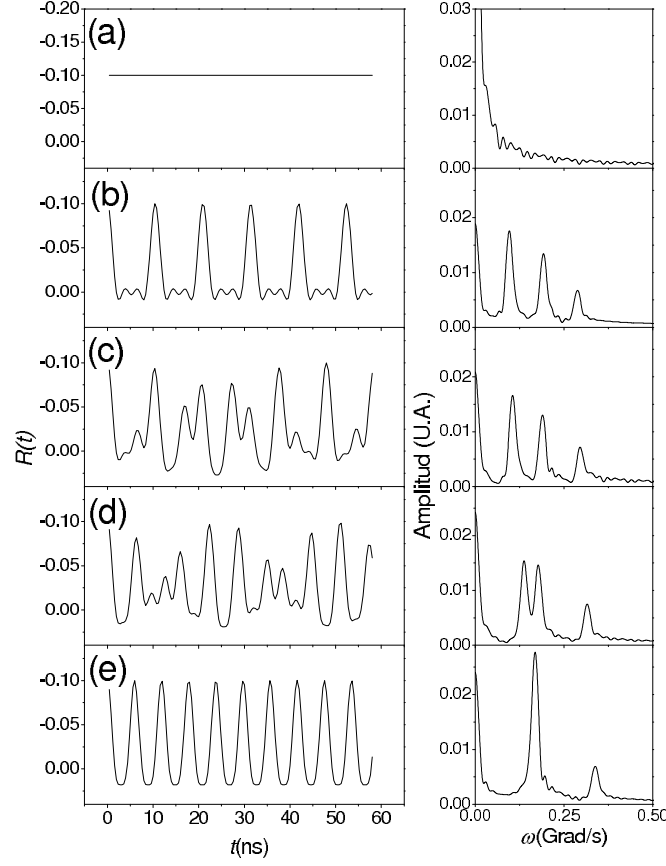


Figura 4.4: Espectros  $R(t)$  y sus transformadas de Fourier para a) GCE nulo, b)  $\eta = 0$ , c)  $\eta=0.3$ , d)  $\eta=0.7$ , e)  $\eta=1$ . En los casos b)-e) se tomó  $\omega_Q=100$  Mrad/s.

el espectro de  $R(t)$ . Si se supone una respuesta de tipo gaussiana, los coeficientes  $S_{2,n}$  deben reemplazarse según:

$$S_{2,n}^{efec}(\omega_n) = S_{2,n}(\eta)e^{-\frac{1}{2}\tau_{res}^2\omega_n^2}. \quad (4.14)$$

### 4.3. Detalles de los experimentos PAC

Dependiendo de la estructura de la muestra en la cual se incorporan los núcleos-sondas, los mismos podrán localizarse en distintos sitios cristalinos inequivalentes de la red, o en fases distintas. De esta manera, cada núcleo interactúa con diferentes entornos cristalográficos, teniendo un factor de perturbación  $G_{22}(t)$  distinto por cada interacción hiperfina correspondiente a dicho entorno, pesados por coeficientes  $f_i$ . Estas fracciones estarán normalizadas según  $f_0 + \sum_i f_i = 1$ , donde  $f_0$  corresponde a los núcleos-sondas que “perciben” un GCE nulo.

A su vez, los defectos presentes en la red (impurezas, daños por radiación, inhomogeneidades en el entorno de la sonda, defectos puntuales como vacancias, átomos intersticiales, etc.) producen una distribución finita de frecuencias cuadrupolares de interacción de ancho  $\delta$  alrededor del valor medio  $\omega_n$ , reproducible por distribuciones  $P(\omega_n)$ . Se debe entonces promediar el factor

$G_{22}(t)$  teórico pesando según  $P(\omega_n)$  (esto es,  $\int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) G_{22}(t) d\omega$ ). El efecto sobre los espectros PAC consiste en una atenuación de las oscilaciones.

Luego, habiendo tenido en cuenta estas consideraciones, al momento de tener que realizar un ajuste sobre la relación de asimetría experimental debe usarse una función que sea superposición de los  $i$  sitios cristalinos que haya en la muestra:

$$R(t) = A_{22}^{exp}(f_0 + \sum_i f_i G_{22}^i(t)) \quad (4.15)$$

$$G_{22}^i(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2,n}^{efec}(\omega_n, \eta) \cos(\omega_n t) e^{-\omega_n \delta_Q t}, \quad (4.16)$$

para lo que se consideró una distribución  $P(\omega_n)$  lorentziana de ancho a mitad de altura  $\delta$ .  $\delta_Q$  representa el ancho relativo  $\delta/\omega_Q$ .

Finalmente, del ajuste del espectro PAC experimental podrán determinarse las contribuciones  $f_i$  y las funciones de perturbación  $G_{22}^i(t)$  para cada entorno inequivalente del núcleo-sonda y, a partir de éstas, los parámetros hiperfinos  $\omega_i$ ,  $\eta_i$  y  $\delta_{Q,i}$ , los cuales dan toda la información PAC posible del GCE en una muestra policristalina.

#### 4.3.1. Las sondas $^{181}\text{Ta}$ , $^{111}\text{Cd}$ y $^{44}\text{Sc}$

Las sondas  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$  y  $(^{111}\text{In} \rightarrow)^{111}\text{Cd}$  son las más utilizadas en espectroscopía PAC, y son elegidas por cumplir con las siguientes características que las hacen muy adecuadas para esta tarea:

- Tienen parámetros nucleares bien conocidos.
- Tienen una adecuada anisotropía para la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  a utilizar.
- La energía de las radiaciones  $\gamma$  son elevadas, de forma tal que se evita su absorción en el material en que se incorpora la sonda o en el soporte de la muestra.
- La diferencia entre las energías de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  es mayor que la resolución en energía de los detectores que suelen utilizarse.
- Tienen un valor de  $Q$  alto, de forma tal que la frecuencia  $\omega_Q$  es observable en el rango de tiempos dado por la vida media  $\tau$  del estado intermedio  $I$  ( $2\pi/\omega_Q < \tau$ ).
- A su vez, la resolución temporal del equipo  $\tau_{res}$  suele definir la cota superior para las frecuencias  $\omega$  medibles. Asumiendo que  $5\tau$  es el tiempo máximo que se mantiene el estado  $I$ , lo cual define la *ventana temporal* de la medida PAC, se tiene:

$$\frac{2\pi}{5\tau} < \omega < \frac{2\pi}{2\tau_{res}} \quad (4.17)$$

Núclido padre	Semivida	Núclido hijo	$\gamma_1\text{-}\gamma_2$ (keV)	$I$	$Q$ (b)	$\tau$ (ns)	$A_{22}$ (%)	$A_{44}$ (%)
$^{181}\text{Hf}$	42.39 d	$^{181}\text{Ta}$	133-482	5/2	2.36(5)	10.8	-29.5	0.02
$^{111}\text{In}$	2.8 d	$^{111}\text{Cd}$	171-245	5/2	0.83(13)	84.1	-18.0(1)	0.2(3)
$^{111m}\text{Cd}$	48.6 m	$^{111}\text{Cd}$	151-245	5/2	0.83(13)	84.1	17.5(1)	-0.4(3)
$^{44}\text{Ti}$	60 a	$^{44}\text{Sc}$	78-68	1	0.214(3)	153	3.4(1)	-

Tabla 4.1: Parámetros nucleares de las sondas PAC consideradas en este trabajo, obtenidos de Lederer y Shirley (1978); Herzog *et al.* (1980); Butz y Lerf (1983); Segeth (1987); Stone (2005) y Ryu *et al.* (2008).

Los parámetros nucleares de las sondas ( $^{181}\text{Hf} \rightarrow$ ) $^{181}\text{Ta}$  y ( $^{111}\text{In} \rightarrow$ ) $^{111}\text{Cd}$  se presentan en la Tabla 4.1, y los correspondientes esquemas de decaimiento en la Figura 4.5. Adicionalmente se incluye información correspondiente al núclido  $^{111m}\text{Cd}$ , el cual ha sido utilizado también para la determinación del GCE en sesquióxidos (Bartos *et al.*, 1991; Lupascu *et al.*, 1996).

Por otro lado, la implementación del núclido ( $^{44}\text{Ti} \rightarrow$ ) $^{44}\text{Sc}$  como sonda PAC representa un desafío experimental, dado que las energías de las radiaciones involucradas en la cascada  $\gamma\text{-}\gamma$  son similares entre sí, el pequeño valor de  $Q$  produce bajas frecuencias de transición, la anisotropía es cercada al 4 %, y la alta semivida del núclido padre significa una baja actividad de la muestra (ver Tabla 4.1 y Figura 4.5c). Su uso como sonda PAC resulta entonces menos habitual en la literatura. Sin embargo, dado que  $I = 1$ , el factor de perturbación (ecuación 4.8) adopta una forma sencilla, la cual es muy sensible a cambios en el parámetro  $\eta$ :

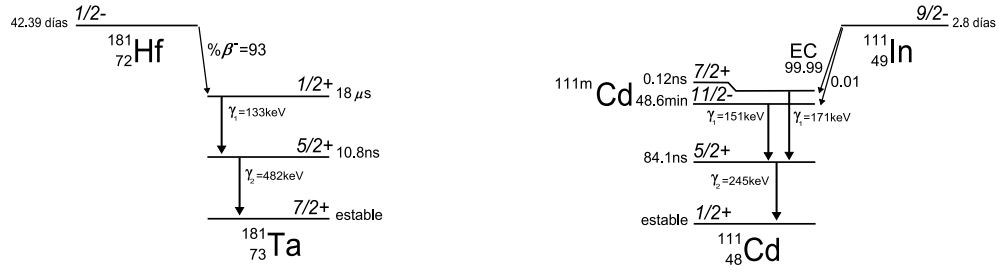
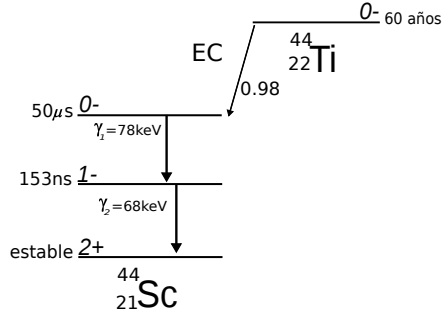
$$G_{22}(t) = \frac{2}{5} + \frac{1}{5}(\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t) + \cos(\omega_3 t)), \quad (4.18)$$

donde las frecuencias de transición  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$  se relacionan con  $\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar}$  según  $\omega_1 = 2\eta\omega_Q$ ,  $\omega_2 = (3 - \eta)\omega_Q$  y  $\omega_3 = (3 + \eta)\omega_Q$  (Butz, 1989, 1992). En este caso la transformada de Fourier coseno permite visualizar directamente estas frecuencias.

#### 4.3.2. Espectrómetros PAC

Las medidas PAC requieren de la detección en coincidencia de las radiaciones de una cascada  $\gamma\text{-}\gamma$  y de la medición de las diferencias temporales entre las mismas, por lo que la bondad de la medida de los parámetros hiperfinos de interés  $\omega_Q$  y  $\eta$  dependerá de cuán preciso sea el equipo experimental para la medición de estas diferencias. En este sentido, se mencionaron las razones por las que la sonda PAC  $^{44}\text{Sc}$  representa un desafío experimental. En este caso las medidas del GCE fueron realizadas en colaboración con el grupo del Prof. Butz, haciendo uso de un espectrómetro PAC de la Universidad de Leipzig. El mismo consiste en seis detectores con cristales centelladores de  $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$  de alta resolución en energías montados sobre tubos fotomultiplicadores. Un detalle del equipo utilizado para esta sonda en particular puede encontrarse en el trabajo de Butz *et al.* (1989).

Por otro lado, los experimentos PAC con la sonda  $^{181}\text{Ta}$  se realizaron en La Plata con el espectrómetro PACAr de cuatro detectores. En el Apéndice B se encuentran descritas brevemente

(a) Decaimiento  $\beta^-$  del  $^{181}\text{Hf}$ .(b) Decaimiento por captura electrónica del  $^{111}\text{In}$  y por transición isomérica del  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ .(c) Decaimiento por captura electrónica del  $^{44}\text{Ti}$ .Figura 4.5: Esquemas de decaimiento para  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{111}\text{In}$  y  $^{44}\text{Ti}$ .

las características más relevantes de este equipo. Más detalles del mismo, y de los módulos que lo componen, pueden hallarse en los trabajos de Rentería (1992) y Leo (1994), y especialmente en el trabajo de Rentería *et al.* (2008).

#### 4.3.3. Preparación de muestras y medidas PAC

Las muestras dopadas con ( $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ ) con las que se trabajó en esta Tesis se prepararon mediante implantación iónica del isótopo  $^{181}\text{Hf}$ , una técnica ampliamente utilizada en la literatura para el dopaje con esta sonda PAC. Este método ha demostrado ser uno de los más efectivos para la incorporación de la sonda en un óxido. Un inconveniente que presenta es la generación de daño por radiación en la matriz del óxido, el cual puede cambiar la homogeneidad de la muestra y hasta su estequiometría. Sin embargo, en la mayoría de los casos el daño puede ser removido realizando tratamientos térmicos posteriores sobre la muestra de unas pocas horas de duración. En diversos trabajos se ha mostrado que es posible la implantación de la sonda  $^{181}\text{Hf} (\rightarrow ^{181}\text{Ta})$  en los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (Pasquevich *et al.*, 1994; Rentería *et al.*, 1998, 1999; Errico *et al.*, 2001, 2007), como así también la sonda  $^{111}\text{In} (\rightarrow ^{111}\text{Cd})$  (Bolse *et al.*, 1987; Bartos *et al.*, 1991; Shitu *et al.*, 1992; Lupascu *et al.*, 1993, 1994, 1996),

En el caso de la sonda  $^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$ , el dopaje se realizó por difusión, el cual es un método

comúnmente usado en PAC (particularmente en el caso de la sonda  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  (Carbonari *et al.*, 1999; Errico *et al.*, 1999; Muñoz *et al.*, 2010b)).

La aplicación de estas dos técnicas de dopaje para la preparación de las muestras a estudiar en esta Tesis será descrito brevemente a continuación.

#### 4.3.3.1. Implantación iónica de $^{181}\text{Hf}$

La implantación de iones  $^{181}\text{Hf}^+$  se realizó mediante el aprovechamiento del acelerador lineal del Helmholtz Institut für Strahlen und Kernphysik (H-ISKP) de la Universidad de Bonn. En este caso la actividad se depositó en forma de cloruros  $^{181}\text{HfCl}_4$  (obtenidos mediante la reacción  $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$ ) sobre la fuente de iones. Los iones fueron generados por evaporación térmica de la solución, y acelerados e implantados en la muestra-blanco. Este mecanismo se usó para la preparación de las cuatro muestras dopadas con  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$  que se presentarán en este trabajo:  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ,  $C\text{-In}_2\text{O}_3$ ,  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ .

**$C\text{-Sc}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$ :** Para la preparación de esta muestra se partió del óxido  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  policristalino (Sigma-Aldrich, pureza de 99.9%), con el cual se formaron pastillas de 500 mg aprox., las cuales fueron sinterizadas y posteriormente implantadas. La energía de implantación fue del orden de 150-160 keV, con una dosis total de implantación de aproximadamente  $10^{12}$  iones/ $\text{cm}^2$ . La actividad inicial de la muestra resultó ser de 5  $\mu\text{Ci}$  aprox. Se realizaron medidas PAC en la muestra resultante de la implantación y luego de realizar tratamientos térmicos de una hora a temperaturas  $T_{tt}$  de 400, 900, 1000 y 1100 °C en forma progresiva. Todas estas medidas se realizaron a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ). Por último, luego del cuarto tratamiento térmico, se hicieron medidas en función de la temperatura de medición  $T$ .

**$C\text{-In}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$ :** En forma similar al caso anterior, se partió de un óxido de alta cristalinidad, verificado vía difracción de rayos X (DRX), para formar pastillas de unos 100 mg aprox.. La energía de implantación fue del orden de 150-160 keV, con una dosis total de implantación de  $3.1 \times 10^{12}$  iones/ $\text{cm}^2$ . Se realizaron medidas PAC con la muestra resultante de la implantación y luego de realizar tratamientos térmicos de una hora a temperaturas  $T_{tt}$  de 400, 600, 800 y 1000 °C en forma progresiva. Todas las medidas se realizaron a  $T_{amb}$ . En este caso no se hicieron medidas de GCE en función de  $T$ .

**$A\text{-La}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$ :** En estos casos el mecanismo de implantación fue similar al del caso  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , pero hubo que tener especial cuidado debido a la alta higroscopía de estos materiales, la cual aumenta con el radio iónico del catión lantánido (Jeon y Hwang, 2003; Calmels *et al.*, 2011). Para ello se trató cada muestra durante 24 horas a 950 °C, se sacaron del horno a una temperatura del orden de 400 °C, y se guardaron en contenedores con sílica gel. Mediante DRX sobre muestras inactivas se reveló la presencia del 100 % de la fase A en el caso  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , y una menor contribución de la misma fase al difractograma en el caso  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sin poder identificarse aquí otra de las fases conocidas para los sesquióxidos.

Se realizaron varios tratamientos térmicos luego de la implantación a fin de mejorar la señal en las medidas PAC. En el caso  $A\text{-La}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf}\rightarrow)^{181}\text{Ta}$  se tomaron espectros PAC a  $T_{amb}$  para la muestra resultante de la implantación y luego de realizar dos tratamientos térmicos consecutivos, de 2 horas 900 °C y de 3 horas a 700 °C, siendo el último espectro medido a  $T = 400$  °C. Para la muestra  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf}\rightarrow)^{181}\text{Ta}$  se procedió en forma similar, tomando en este caso espectros a  $T_{amb}$  luego de la implantación, de un tratamiento térmico de 2 horas a 1000 °C y de múltiples tratamientos a 1200 °C (acumulando unas 20 horas de tratamientos térmicos en total).

#### 4.3.3.2. Difusión de $^{44}\text{Ti}$

Este método, a diferencia de la implantación, presenta la ventaja de no producir daños en la red cristalina, pero su eficacia depende del compuesto en que se va a introducir la actividad. Para realizar el dopaje con  $(^{44}\text{Ti}\rightarrow)^{44}\text{Sc}$  se diluyó tetraisopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) en una solución de HCl con una pequeña proporción del trazador  $^{44}\text{Ti}$ , para gotearlo sobre la muestra policristalina que quiere doparse. Luego, mediante un proceso de secado con lámpara infrarroja y un posterior sinterizado, se obtuvo la muestra dopada final.

**$C\text{-Sc}_2\text{O}_3:(^{44}\text{Ti}\rightarrow)^{44}\text{Sc}$ :** Las mediciones para esta muestra se realizaron en colaboración con el grupo del Prof. Butz de la Universidad de Leipzig, utilizando el equipo PAC descrito en los trabajos de Butz *et al.* (1989) y Ryu *et al.* (2008). En este caso se partió del óxido  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  policristalino (Aldrich, pureza de 99.99%), verificando mediante DRX que solo la fase cúbica estuviese presente. Luego del goteo de una solución 4 M de HCl con  $^{44}\text{Ti}$  sobre 5 mg de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  se obtuvo una muestra débilmente activa. La misma fue luego tratada térmicamente dos horas a 700 °C para promover la difusión de la sonda. Las medidas PAC se realizaron a  $T_{amb}$ . Debido a la baja actividad de la muestra resultante (5  $\mu\text{Ci}$ ) y la larga semivida del  $^{44}\text{Ti}$ , para obtener una buena señal PAC la toma del espectro se realizó durante un mes. Debe destacarse que en este caso la sonda PAC  $^{44}\text{Sc}$  no es una impureza en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bajo estudio, por lo cual si el  $^{44}\text{Ti}(\rightarrow^{44}\text{Sc})$  se encuentra adecuadamente introducido en la red permite determinar el GCE en los sitios catiónicos de la estructura.

## 4.4. Otras técnicas hiperfinas

Existen otras técnicas hiperfinas, más allá de PAC, que cobran especial importancia en el contexto de esta Tesis, dado que mediante las mismas puede determinarse el GCE en distintos sitios catiónicos de los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros. Ellas son la espectroscopía Mössbauer (MS) y las Resonancias Cuadrupolar Nuclear (NQR) y Magnética Nuclear (NMR).

Con la espectroscopía MS puede determinarse el corrimiento isomérico  $\delta$  y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico  $\Delta E_q$ . Esta última magnitud se relaciona con el GCE según:

$$\Delta E_q = f(I, \eta) eQV_{zz}, \quad (4.19)$$



siendo  $I$  y  $Q$  el espín y el momento cuadrupolar nuclear del estado sensitivo, respectivamente,  $e$  la carga del electrón,  $V_{zz}$  la componente mayor del tensor GCE diagonalizado y  $\eta$  el parámetro de asimetría (Greenwood y Gibb, 1971).

En el caso de las fuentes Mössbauer  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{170}\text{Yb}$ ,  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$  y  $^{174}\text{Yb}$  se ha medido  $\Delta E_q$  y, en general, debido a las características del núclido involucrado, tales como el valor de  $I$  y el ancho de línea de emisión, una determinación simultánea de  $V_{zz}$  y  $\eta$  no es posible. Por ejemplo, en los casos  $^{155}\text{Gd}$  y  $^{169}\text{Tm}$  (fuentes con  $I = 3/2$ ) se tiene  $\Delta E_q = \frac{eQ}{2} V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$ . Es importante señalar que  $\Delta E_q$  no varía significativamente al variar  $\eta$  de 0 a 1 (en los casos con  $I = 3/2$  tal variación representa un 12 % de  $\Delta E_q$ ). En la Sección 5.1 se presentarán resultados de GCE obtenidos a partir de los estudios MS reportados en la literatura para las bixbyitas  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Debe destacarse en este punto que utilizando la técnica PAC con la sonda  $^{172}\text{Lu} \rightarrow ^{172}\text{Yb}$  también se ha determinado el GCE en los sitios catiónicos de la bixbyita  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , por lo cual con esta técnica pueden complementarse los resultados obtenidos mediante MS con los distintos isótopos Yb antes mencionados. A diferencia de la espectroscopía MS, PAC permite realizar medidas de las interacciones hiperfinas sobre un rango amplio de temperaturas. Para la sonda  $^{172}\text{Yb}$  se han usado simultáneamente dos cascadas  $\gamma$ - $\gamma$ , de energías 91-1094 keV y 1094-79 keV, las cuales tienen distintos valores de  $I$  y  $Q$  (Rams, 1996).

Por otro lado, y al igual que con PAC, con las técnicas NMR y NQR puede determinarse la constante de acoplamiento nuclear  $\nu_Q$ , relacionada con  $V_{zz}$  por:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}. \quad (4.20)$$

Son de interés para esta Tesis los resultados de  $\nu_Q$  obtenidos con estas resonancias usando las sondas  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{115}\text{In}$  y  $^{175}\text{Lu}$  en los correspondientes sesquióxidos.

Por último, debe señalarse el caso particular de la espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear de rotación en el ángulo mágico (MAS-NMR) utilizando el núclido  $^{17}\text{O}$ , con la cual puede determinarse un límite superior para la constante de acoplamiento  $\nu_Q$ , a partir de la cual puede inferirse un límite para  $V_{zz}$  en los sitios del oxígeno.

En la Sección 5.1 se introducirán y discutirán los resultados de GCE en sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros, obtenidos con las distintas técnicas hiperfinas aquí mencionadas.



## Capítulo 5

# Antecedentes de interés

*Todo comenzó cuando  
un conocido crítico se resfrió...*

Les Luthiers

El estudio de los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  utilizando técnicas hiperfinas o métodos *ab initio* cuenta con algunos antecedentes que sirven como punto de partida y como referencias con las cuales comparar permanentemente los resultados de esta Tesis.

Respecto de los antecedentes experimentales, existen diferentes técnicas con las que se han estudiado las interacciones hiperfinas en los distintos sitios de las estructuras de los sesquióxidos puros o dopados, las cuales se introdujeron en el Capítulo 4. En particular, la técnica PAC con las sondas  $(^{111}\text{In} \rightarrow)^{111}\text{Cd}$  y  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$  ha sido ampliamente utilizada para realizar mediciones del GCE en los sitios de impureza  $^{111}\text{Cd}$  o  $^{181}\text{Ta}$  de estas estructuras. En este Capítulo se resumen los resultados existentes para el GCE en los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , puros y dopados, los cuales son de fuerte interés en el contexto de este trabajo.

Respecto de las predicciones teóricas del GCE, se presentarán brevemente las limitaciones de un modelo sencillo como el Modelo de Cargas Puntuales (PCM), el cual ha sido extensamente aplicado hasta hace poco tiempo. Adicionalmente, se mencionarán algunos de los diversos trabajos en los que se ha hecho uso de predicciones de primeros principios, los cuales, en particular para los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros, no han reparado en el estudio del GCE.

### 5.1. Sesquióxidos puros

Desde la década del 60 se ha aplicado en varias oportunidades la espectroscopía MS al estudio de sesquióxidos de tierras raras con estructura bixbyíta, dado que varios isótopos de tierras raras pueden ser usados como fuentes Mössbauer (Greenwood y Gibb, 1971). Es por ello que es común encontrar en la literatura información referida al corrimiento isomérico  $\delta$  y al desdoblamiento cuadrupolar eléctrico  $\Delta E_q$ , el cual se relaciona con el GCE según se introdujo

en la ecuación 4.19. En la Tabla 5.1 se han recopilado los resultados correspondientes a  $V_{zz}$  y  $\eta$  en cada caso. Dado que en general se tienen pocos datos referidos al GCE en los sitios Ln de los sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , y que además cada experimento se realizó a una temperatura diferente, para la Tabla 5.1 se consideraron los resultados a la menor temperatura  $T$  reportada por cada autor. Este cuidado se debe a que se sabe que en general el GCE tiene una fuerte variación con  $T$  (Greenwood y Gibb, 1971; Mössbauer, 1964; Forker, 1985), y es objeto de este trabajo comparar los resultados experimentales con las predicciones APW+lo a 0 K. En la Tabla 5.1 se reportan además los valores  $I$  y  $Q$  del estado sensitivo de cada sonda. En todos los casos estos valores refieren al estado excitado, a excepción del caso  $^{155}\text{Gd}$ , donde es la interacción con el nivel fundamental la que contribuye mayoritariamente al espectro (Barton y Cashion, 1979).

En  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  la espectroscopía Mössbauer se aplicó usando las fuentes  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  y  $^{169}\text{Tm}$ , respectivamente. En los casos  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , debido al espín nuclear  $I=3/2$  de los estados sensitivos correspondientes a  $^{155}\text{Gd}$  y  $^{169}\text{Tm}$ , se mide  $\Delta E_q$ , a partir del cual es común determinar  $V_{zz}$  fijando  $\eta=0$  (Wickman y Nowik, 1967; Forester y Ferrando, 1976; Gerdau *et al.*, 1978)<sup>1</sup>. Como  $\Delta E_q$  varía en un 12 % al variar  $\eta$  de 0 a 1, en estos casos se estimó  $V_{zz}$  a partir de  $\Delta E_q$  dejando esta variación con  $\eta$  como incertidumbre. En ambos experimentos (realizados a 4.2 K en el caso  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y a 1.8 K en el caso  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ) se encontraron dos interacciones. La asignación de las mismas a los sitios catiónicos de la red se realizó considerando la abundancia relativa de los mismos en la estructura y la contribución de las interacciones a los espectros ( $f_C/f_D \approx 3$ ). De esta manera la interacción con mayor valor de  $V_{zz}$  se asoció al sitio D, y la de menor valor a los sitios C, de forma tal que el cociente de ambas magnitudes se encuentra entre 1.3 y 1.8 (ver Tabla 5.1).

En el caso  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , el estado sensitivo de la sonda Dy permite en principio una determinación simultánea de  $V_{zz}$  y  $\eta$ . Sin embargo, experimentalmente la resolución en los espectros es tal que para la interacción mayoritaria, asociada con la absorción resonante en el sitio C, se fijó  $\eta=0$ , dado que el efecto de este parámetro en el valor de  $V_{zz}$  es despreciable (Wickman y Nowik, 1967; Forester y Ferrando, 1976). En este caso, para la interacción secundaria, asociada a la absorción en el sitio D, se obtuvo también un valor de  $V_{zz}$  mayor al del sitio C.

El sesquióxido  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  se destaca por ser el más estudiado experimentalmente. Como se señaló en la Sección 4.4, en este caso se cuenta con determinaciones del GCE en los sitios catiónicos obtenidas por espectroscopía MS con las fuentes  $^{170}\text{Yb}$ ,  $^{171}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}$  y  $^{174}\text{Yb}$  (Plingen *et al.*, 1971; Meyer *et al.*, 1995), como así también mediante espectroscopía PAC con la sonda  $^{172}\text{Yb}$  (Rams, 1996; Rams y Królas, 1997). Ambas técnicas dan resultados similares: una interacción caracterizada por  $|V_{zz}| \approx 32 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $\eta \approx 0.1$ , y una segunda interacción caracterizada por  $|V_{zz}| \approx 13 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $\eta \approx 0.5$  (ver Tabla 5.1). Además, los experimentos Mössbauer permiten en este caso determinar el signo de  $V_{zz}$  (Cadogan y Ryan, 2004), el cual resulta negativo para ambas interacciones (Plingen *et al.*, 1971). Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los correspondientes a las restantes bixbyitas. Sin embargo, la asignación de las

<sup>1</sup>En el Apéndice C se detalla el procedimiento por el cual se determinaron los valores de  $V_{zz}$  a partir de  $\Delta E_q$  en cada caso.

interacciones en este caso se realizó en base a su contribución a los espectros, con lo cual la interacción caracterizada por el mayor valor en la magnitud de  $V_{zz}$  y  $\eta \approx 0.1$  ha sido asociado al sitio asimétrico (sitio C), mientras que la interacción con menor magnitud de  $V_{zz}$  y  $\eta \approx 0.5$  se asocia con el sitio simétrico (sitio D). De esta manera, según este criterio de asignación, no se tuvo en cuenta la geometría de los sitios. Como se señaló, para este sesquióxido las determinaciones MS son completamente consistentes con los resultados obtenidos con espectroscopía PAC con  $^{172}\text{Yb}$ . En este caso, las medidas con la sonda ( $^{172}\text{Lu} \rightarrow$ ) $^{172}\text{Yb}$  permitieron determinar directamente  $|V_{zz}|$  y  $\eta$ , usando simultáneamente dos cascadas  $\gamma$ - $\gamma$  del núclido  $^{172}\text{Yb}$  (de energías 91-1094 keV y 1094-79 keV, con distintos valores de  $I$  y  $Q$ , según se indica en la tabla) (Rams, 1996; Rams y Królas, 1997).

Adicionalmente se han incorporado en la Tabla 5.1 los resultados del GCE en  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , obtenidos con otras técnicas hiperfinas.

En el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , la técnica MAS-NMR con  $^{45}\text{Sc}$  fue aplicada al estudio de la interacción cuadrupolar nuclear para el estado  $I = 7/2$  a  $T \approx 300$  K (Thompson y Oldfield, 1987; Kim *et al.*, 2006; Alba *et al.*, 2010). En las medidas más recientes se encontraron dos interacciones hiperfinas, una asimétrica mayoritaria, y otra secundaria con simetría axial. En estos casos la constante de acoplamiento  $\nu_Q$  determinada para la interacción minoritaria resultó el doble de la correspondiente a la mayoritaria, siendo asociadas estas interacciones a la sonda en los sitios D y C, respectivamente (Kim *et al.*, 2006; Alba *et al.*, 2010). Cabe destacar en este punto que la determinación del GCE del trabajo de Alba *et al.* (2010) resultó simultánea a la publicación de los resultados en  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  mediante PAC obtenidos en el contexto de esta Tesis (Richard *et al.*, 2010).

Los compuestos  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$  fueron estudiados por medio de la técnica NQR, usando las sondas  $^{175}\text{Lu}$  y  $^{115}\text{In}$ , respectivamente (Semin, 2007). Ambos experimentos se realizaron a 77 K, y en estos casos también se encontraron dos interacciones hiperfinas, de similares características a las señaladas en los anteriores óxidos. En estos casos se determinó una interacción con un parámetro  $\eta$  alto (0.6 en el caso  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y 0.9 para  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y otra axialmente simétrica, respetando nuevamente que la magnitud de  $V_{zz}$  para esta última interacción es mayor a la del sitio asimétrico.

En la Tabla 5.1 se encuentran además los resultados provenientes de experimentos NMR, NQR y MS en  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Los resultados NMR y NQR provienen del estudio de las interacciones hiperfinas con el núclido  $^{139}\text{La}$  en  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  (Bastow, 1994; Semin, 2007). En cambio, usando la fuente Mössbauer  $^{137}\text{La}$  en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en el trabajo de Gerdau *et al.* (1978) se reportó una interacción hiperfina a  $T \approx 300$  K, sin poder asociarse la misma a la sonda localizada en un sitio de catión en particular (tentativamente asociada al sitio C, aunque la resolución experimental no permite un resultado concluyente).

Por último, la Tabla se completa con los valores de GCE obtenidos mediante MAS-NMR con  $^{17}\text{O}$  en  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  (Bastow y Stuart, 1990; Ali *et al.*, 1996). En este caso los valores de  $V_{zz}$  obtenidos son estimaciones que provienen de una cota de la constante de acoplamiento  $\nu_Q$ .

Compuesto	Método	Núclido	$I$	$Q$ (b)	$T$ (K)	Sitio	$V_{zz}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$	Referencia
$C\text{-Sc}_2\text{O}_3$	MAS-NMR	$^{45}\text{Sc}$	7/2	-0.22(1)	$\approx 300$	C	2.9(1)	0.63(1)	Thompson y Oldfield (1987)
						D	4.4(2)	0.00	Kim <i>et al.</i> (2006)
									Alba <i>et al.</i> (2010)
$C\text{-In}_2\text{O}_3$	NQR	$^{115}\text{In}$	9/2	+0.81(5)	77	C	6.51	0.9246	Semin (2007)
						D	9.35	0.0153	
$A\text{-La}_2\text{O}_3$	NQR	$^{139}\text{La}$	7/2	0.20(1)	77	La	12.32	0	Semin (2007)
	NMR	$^{139}\text{La}$	7/2	0.20(1)	295	La	12.1(6)	0	Bastow (1994)
	MAS-NMR	$^{17}\text{O}$	5/2	-0.02578	296	O2	<3.53	0	Bastow y Stuart (1990)
						O1	<2.25	0	
	MAS-NMR	$^{17}\text{O}$	5/2	-0.02578	973	O2	$\approx 0.72$	0	Ali <i>et al.</i> (1996)
$C\text{-La}_2\text{O}_3$	MS	$^{137}\text{La}$	9/2	+0.24(7)	$\approx 300$		28(9)	0	Gerdaud <i>et al.</i> (1978)
$C\text{-Gd}_2\text{O}_3$	MS	$^{155}\text{Gd}$	3/2	1.27(5)	4.2	C	11.7(9)	†	Cashion <i>et al.</i> (1973)
						D	22(2)		
$C\text{-Dy}_2\text{O}_3$	MS	$^{161}\text{Dy}$	5/2	2.51(2)	4.2	C	18	0	Wickman y Nowik (1967)
						C	18.4	0	Forester y Ferrando (1976)
						D	33.0	0	
$C\text{-Tm}_2\text{O}_3$	MS	$^{169}\text{Tm}$	3/2	-1.20(7)	1.8	C	29(2)	†	Stewart <i>et al.</i> (1988)
						D	37(3)		
$C\text{-Yb}_2\text{O}_3$	MS	$^{170}\text{Yb}$	2	-2.1	20	C	-33.0(1.7)	0.08(3)	Plingen <i>et al.</i> (1971)
						D	-13.9(9)	0.53(5)	
	MS	$^{170}\text{Yb}$	2	-2.1	4.2	C	-33.5(1)	0.10(4)	Meyer <i>et al.</i> (1995)
						D	-14.8(4)	0	
	MS	$^{171}\text{Yb}$	3/2	1.6(3)	20	C	-33.2(1.0)	0.11	Plingen <i>et al.</i> (1971)
						D	-12.0	0.54	
	MS	$^{171}\text{Yb}$	5/2	2.2(4)	20	C	-31.6(6)	0.08(3)	Plingen <i>et al.</i> (1971)
						D	-14.5(1.5)	0.65(15)	

Tabla 5.1: Resultados experimentales de GCE en  $\text{RE}_2\text{O}_3$ . (continúa en la siguiente página)

Compuesto	Método	Núclido	$I$	$Q$ (b)	$T$ (K)	Sitio	$V_{zz}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$	Referencia
$C\text{-Yb}_2\text{O}_3$	MS	$^{172}\text{Yb}$	2	-2.2	20	C	-32.6(1.6)	0.11(2)	Plingen <i>et al.</i> (1971)
						D	-12.2(8)	0.43(12)	
	PAC	$^{172}\text{Yb}$	2, 3	2.21, 3.1	78	C	33.0(5)	0.09(1)	Rams (1996)
						D	15.0(5)	0	
	MS	$^{174}\text{Yb}$	2	-2.2	20	C	-31.9(1.7)	0.14(5)	Plingen <i>et al.</i> (1971)
						D	-12.9(1.5)	0.67(14)	
$C\text{-Lu}_2\text{O}_3$	NQR	$^{175}\text{Lu}$	7/2	+3.49(2)	77	C	14.42	0.5861	Semin (2007)
						D	25.96	0.0127	

Tabla 5.1: Resultados experimentales de GCE en  $\text{RE}_2\text{O}_3$ . † La variación en GCE al variar  $\eta$  de 0 a 1 se introdujo como error en  $V_{zz}$ . En los casos en que no es dado el valor de  $Q$  en el trabajo citado se usó el reportado por Stone (2005).

## 5.2. Sesquióxidos dopados con Cd o Ta

Se presentan en esta Sección los resultados PAC previamente obtenidos para el GCE en los sesquióxidos dopados con  $(^{111}\text{In} \rightarrow)^{111}\text{Cd}$  y  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$ . A fin de respetar el propósito de este Capítulo tales resultados se presentan en forma resumida, considerando en particular los distintos tipos de dependencia del GCE con la temperatura observados experimentalmente. Una revisión completa de estos datos ha sido publicada recientemente en el trabajo de Pasquevich y Rentería (2011).

### 5.2.1. Bixbyítas dopadas con Cd o Ta

Durante las últimas décadas han sido realizadas diversas determinaciones experimentales del GCE mediante la técnica PAC en sitios de impureza  $^{111}\text{Cd}$  y  $^{181}\text{Ta}$  en bixbyítas.

A partir de un criterio experimental, basado en los parámetros de asimetría de las interacciones hiperfinas y en la contribución relativa de éstas al espectro PAC, distintos autores han concluido que luego de un adecuado tratamiento de la muestra la sonda  $(^{111}\text{In} \rightarrow)^{111}\text{Cd}$  o  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$  se ubica mayormente en sitios sustitucionales de catión de la red. De esta manera, se obtienen en general dos interacciones mayoritarias bien caracterizadas, llamadas C y D, tales que  $f_C/f_D \approx 3$ , siendo la interacción C aquella con parámetro de asimetría alto ( $0.5 < \eta^C < 1.0$ ) y la interacción D aquella cuyo GCE tiene una alta simetría axial ( $0.0 < \eta^D < 0.2$ ). De acuerdo con estos resultados se asignan tales interacciones a sondas localizadas sustitucionalmente en los sitio C y D de la estructura bixbyíta, respectivamente.

Un primer estudio sistemático del GCE en el sitio  $^{111}\text{Cd}$  a lo largo de la serie de las bixbyítas dopadas fue presentado por Bartos *et al.* (1991), encontrando que, en forma aproximada,  $V_{zz}$  aumenta linealmente con  $a^{-3}$ . Este resultado está de acuerdo con el carácter esencialmente iónico de los enlaces en estos compuestos.

A su vez, dependiendo de la bixbyíta y la sonda considerada,  $V_{zz}$  presenta distintos tipos de dependencia con la temperatura. En algunos casos esta magnitud presenta una gran variación con  $T$ , siendo mayor para sondas localizadas en el sitio C. A modo de ejemplo se presentan en la Figura 5.1 los resultados de  $V_{zz}$  para los casos  $\text{Ho}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$  (Shitu, 1995),  $\text{Lu}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$  (Errico *et al.*, 1999),  $\text{Y}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  (Pasquevich *et al.*, 1994; Shitu, 1995) y  $\text{Gd}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  (Shitu, 1995; Errico *et al.*, 2001). Estos casos resumen en buena medida los tipos de comportamiento posible para  $V_{zz}$  vs.  $T$  en bixbyítas dopadas.

Para la sonda  $(^{111}\text{In} \rightarrow)^{111}\text{Cd}$ , en general,  $V_{zz}$  aumenta monótonamente con  $T$  para la sonda localizada en cualquiera de los sitios catiónicos, en forma prácticamente lineal, siendo la variación del orden del 10 % en un rango de temperaturas de 1000 K. Sin embargo  $V_{zz}$  puede presentar también una variación abrupta (tipo “escalón”) en el rango de temperaturas estudiado, como sucede en el caso  $\text{Lu}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$  (ver Figura 5.1b).

Para la sonda  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$ , en general,  $V_{zz}$  disminuye linealmente con  $T$  para ambos sitios, siendo también para esta sonda la variación aproximadamente del 10 % en un rango de



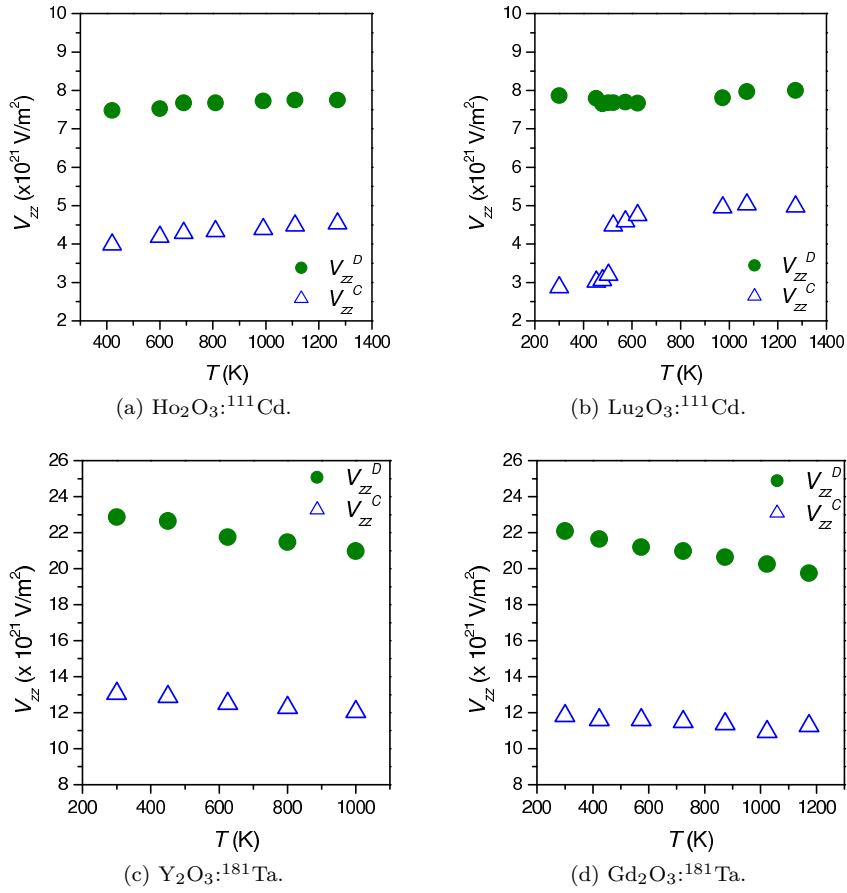
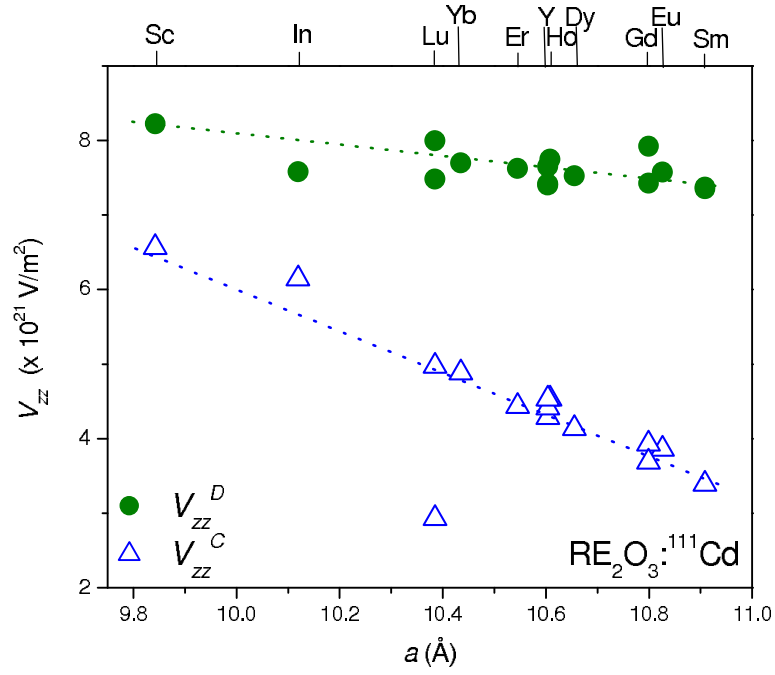


Figura 5.1: Resultados de  $V_{zz}$  en función de  $T$  en las bixbyitas  $\text{Ho}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$ .

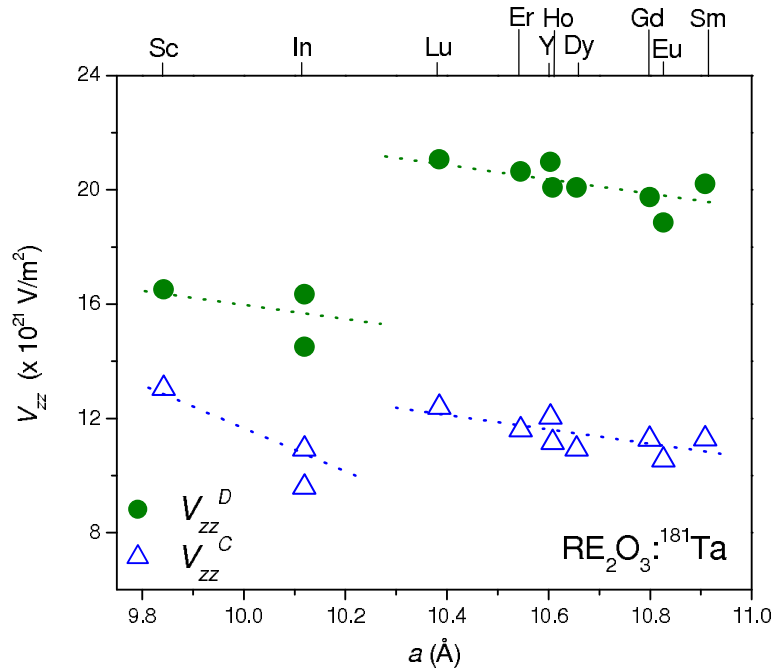
temperaturas de 1000 K. Esta dependencia lineal y decreciente en  $V_{zz}$  se ha intentado asociar a la dilatación de la red (Errico, 2002), mientras que un corte abrupto como el del caso  $\text{Lu}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$  ha sido vinculado a un cambio en el estado de carga de la impureza (Errico *et al.*, 1999, 2005).

Otro fenómeno que depende de la temperatura es el de las interacciones hiperfinas dinámicas o *after-effects*, el cual ha sido observado en bixbyitas en el caso de la sonda  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  en los sistemas  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ . El fenómeno de los *after-effects* consiste en una fuerte atenuación en los espectros PAC para un dado intervalo de temperaturas en torno a  $T_{amb}$ , siendo tal atenuación reversible al variar  $T$ . Este fenómeno se produce por los procesos posteriores a la desexcitación del  $^{111}\text{In}$  por captura electrónica de un electrón de la capa K, lo cual deja a la sonda  $^{111}\text{Cd}$  en estados cargados distintos al estado iónico del equilibrio en la red ( $\text{Cd}^{+2}$ ), pudiendo permanecer cada sonda en esta condición incluso hasta el momento en que se inicia la ventana temporal de la medida PAC. Dependiendo de la movilidad y disponibilidad electrónica en el entorno de la sonda (las cuales suelen depender de  $T$ ), el espectro PAC puede entonces ser modificado respecto del caso en equilibrio, dando lugar a las interacciones dinámicas observadas (Muñoz, 2011).

En la Figura 5.2 se han recopilado las determinaciones experimentales para el GCE en tra-



(a) Resultados en  $\text{RE}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$  (Bartos *et al.*, 1991; Shitu *et al.*, 1992; Shitu, 1995; Shitu *et al.*, 1998; Carbonari *et al.*, 1999; Errico *et al.*, 1999; Muñoz *et al.*, 2010b; Muñoz, 2011).



(b) Resultados en  $\text{RE}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  (Shitu, 1995; Rentería *et al.*, 1997, 1998, 1999; Errico *et al.*, 2001, 2007).

Figura 5.2: Recopilación de los resultados de altas temperaturas de  $V_{zz}$  vs.  $a$  en bixbyitas dopadas con  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  y con  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ .

bajos previos a esta Tesis<sup>2</sup>. En la escala superior de las Figuras 5.2a y 5.2b se ha indicado a modo orientativo el nombre del catión RE de la correspondiente bixbyíta. Para estos gráficos se han considerado los resultados de  $V_{zz}$  correspondientes en general a medidas de altas temperaturas ( $T \geq 700$  K)<sup>3</sup>, dado que bajo esta condición en general se remueven los defectos frecuentes producidos durante el proceso de preparación de la muestra, la señal PAC mejora, y se distingue un comportamiento monótono en las sistemáticas correspondientes a ambas sondas. Un resumen de cómo se modifican estas sistemáticas con  $T$  ha sido presentado ya en el trabajo de Errico (2002).

En el caso de la sonda  $^{111}\text{Cd}$  el comportamiento de la sistemática de la Figura 5.2a es similar al descrito inicialmente por Bartos *et al.* (1991). Se aprecia que  $V_{zz}^C$  decrece con  $a$  (con la excepción de la medida en  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  de Carbonari *et al.* (1999)), mientras que para el sitio D  $V_{zz}^D$  permanece aproximadamente constante.

Para la sonda  $^{181}\text{Ta}$  se observa un comportamiento sistemático en  $V_{zz}$  similar, salvo por los casos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ver Figura 5.2b). Para ambos compuestos preparados por implantación iónica se estudió la variación de  $V_{zz}$  con  $T$  en el trabajo de Shitu (1995). Adicionalmente, una muestra  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  preparada químicamente fue estudiada por Rentería *et al.* (1997), obteniéndose los mismos parámetros hiperfinos que para la muestra preparada por implantación. Además, en el caso de este óxido, una muestra  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  preparada por implantación fue estudiada con PAC a  $T_{amb}$  por Vercesi *et al.* (1993). En este caso, a diferencia del trabajo de Shitu (1995), se ajustaron al espectro  $R(t)$  dos interacciones con parámetros similares entre sí ( $V_{zz}$  y  $\eta$  de valores  $16.2(3) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y 0.11(1), y  $16.4(3) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y 0.35(1), respectivamente), lo cual se asoció tentativamente con un cambio estructural importante en el entorno de las impurezas, de forma tal de tener entornos similares para la impureza en ambos sitios catiónicos. Dada la diferencia entre los resultados de Vercesi *et al.* (1993) y los de Shitu (1995) y Rentería *et al.* (1997), puede decirse que ha existido una controversia en la interpretación de los resultados PAC en  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , aparentemente saldada en el trabajo de Rentería *et al.* (1997). Debe destacarse que en este último trabajo se midió el GCE sobre distintas muestras, requiriéndose en todos los casos del ajuste de cuatro interacciones hiperfinas al espectro PAC. En todos los casos, la identificación de las interacciones correspondientes a la sonda  $^{181}\text{Ta}$  sustitucionalmente localizada en los sitios de catión se realizó en base a los parámetros hiperfinos determinados y a la geometría de los sitios de la estructura bixbyíta.

Estos diferentes resultados de GCE para  $^{181}\text{Ta}$  en las bixbyítas  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ , que producen el “salto” observado en la sistemática para los sistemas con menor  $a$ , como así también las diferencias observadas en los distintos estudios del GCE para el caso  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , son algunos motivos por los que se vuelve de interés realizar nuevas medidas PAC en estos dos sistemas en particular, como se pretende hacer en esta Tesis.

Por último, debe mencionarse en esta Sección que el cociente  $f_C/f_D$  no necesariamente ha

<sup>2</sup>Se incluyen además los resultados PAC de los trabajos de Muñoz *et al.* (2010a) y Muñoz (2011), los cuales fueron presentados durante el desarrollo de esta Tesis.

<sup>3</sup>Para las Figuras 5.2a y 5.2b se ha considerado la dependencia del parámetro de red  $a$  con la temperatura  $T$  según los estudios de expansión térmica en  $\text{RE}_2\text{O}_3$  reportados por Stecura y Campbell (1961).

estado de acuerdo con una distribución homogénea de las sondas en los sitios catiónicos para todas las bixbyitas. Sin embargo, al elevar  $T$  este cociente suele tomar un valor cercano a 3. Las excepciones se dan particularmente para los casos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopados con  $^{181}\text{Ta}$ , para los cuales  $f_C/f_D \leq 1$ , incluso aún a  $T \geq 700$  K. Estas diferencias respecto del resto de las bixbyitas dopadas refuerzan la necesidad de realizar nuevas medidas PAC en estos dos casos.

### 5.2.2. Los casos $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

En los trabajos de Lupascu *et al.* (1993, 1996) se han presentado y analizado medidas del GCE en estos sistemas dopados. En particular, en el caso  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$  se reportó una única interacción hiperfina caracterizada por  $\eta = 0.10(1)$ , para la cual se estudió la dependencia de  $V_{zz}$  con  $T$  en el rango  $12 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$ . En este caso, hasta la temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) el GCE es prácticamente constante, siendo  $V_{zz} = 14.00(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ , mientras que para  $T > T_{amb}$   $V_{zz}$  decrece linealmente con  $T$  a razón de  $0.00344(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2\text{K}$ , de forma tal que se registra una disminución del 30 % para  $V_{zz}$  en el rango de temperaturas estudiado. Los autores asignaron esta interacción a la sonda sustitucionalmente localizada en el sitio catiónico axialmente simétrico de la fase A. En este compuesto se observaron además interacciones hiperfinas dinámicas, las cuales no afectan la determinación de  $V_{zz}$  y  $\eta$ .

En el caso  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$  también se reportó una interacción caracterizada por parámetros similares ( $V_{zz} = 13.4(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $\eta = 0.09(1)$ ), aunque en esta muestra solamente se realizó una medida a  $T_{amb}$ .

## 5.3. Modelo de cargas puntuales

El modelo PCM es un método simple para estimar el GCE en los distintos sitios de la red, y durante bastante tiempo ha sido utilizado a fin de analizar el GCE y su relación con la estructura cristalina. Este modelo supone al cristal como un arreglo de iones puntuales, de forma tal que la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  puede escribirse como una distribución de cargas puntuales. A su vez el modelo se amplía con la inclusión de la deformación del carozo electrónico del átomo-sonda, lo cual altera la magnitud de  $V_{zz}$  (ver Apéndice D para una descripción breve de este modelo).

El método PCM se ha empleado durante mucho tiempo para el estudio del GCE, de forma tal que aún determinaciones recientes del GCE en bixbyitas han tomado las predicciones del mismo como valores de referencia válidos con los cuales comparar los resultados experimentales (Alba *et al.*, 2010). Sin embargo, sucesivos trabajos han demostrado que el método PCM no tiene en cuenta elementos de extrema importancia para el análisis del GCE, como son las relajaciones estructurales que ciertamente introduce una sonda PAC cuando es una impureza (ver por ejemplo Muñoz *et al.* (2010b) y Richard *et al.* (2011)). Esto se debe a que el modelo PCM no distingue si la sonda es un átomo nativo de la estructura o una impureza sustitucional. Esto es, el modelo supone que la asimetría y orientación del GCE depende solamente de la distribución de iones en la red cristalina, y que el reemplazo de un átomo nativo por una

impureza sólo puede producir un apantallamiento o antiapantallamiento del GCE.

Como se mencionó, a lo largo de los años se ha encontrado que este método falla en la descripción del GCE en varios sistemas. Respecto de los sistemas que conciernen a esta Tesis, en el caso  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  este modelo predice  $V_{zz} = 3.4 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  (Rentería, 1992), el cual es mucho menor que el valor experimental  $14.00(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Por otra parte, en el caso de las bixbyitas, considerando que el efecto de la temperatura es la dilatación isótropa de la red, el modelo PCM predice un decrecimiento en  $V_{zz}$  al aumentar  $T$  para ambos sitios, lo cual resulta consistente con los resultados PAC observados para la sonda  $^{181}\text{Ta}$  (Figuras 5.1c y 5.1d). Sin embargo, la reducción en  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$  predicha es mucho menor que la experimentalmente observada (2 % contra 10 %, respectivamente, Errico (2002)).

En el caso de la sonda  $^{111}\text{Cd}$  las diferencias entre las predicciones PCM y los resultados experimentales son aún mayores, puesto que experimentalmente se han obtenido incrementos en  $V_{zz}$  con  $T$  (ver por ejemplo la Figura 5.1a), lo cual es contrario a la predicción PCM (Shitu *et al.*, 1992). Sin embargo, en varios casos se ha intentado “salvar” la predicción dada por este modelo. Es así que en los trabajos de Shitu *et al.* se ha logrado describir la dependencia del GCE con  $T$  introduciendo carga adicional en el entorno de la impureza para el cálculo de  $V_{zz}$  (ecuación D.1), la cual fue asociada con un exceso de carga existente por la presencia de la impureza (Shitu, 1995; Shitu *et al.*, 1998). A diferencia de los cálculos de primeros principios en los que se basarán las predicciones teóricas de esta Tesis, estas correcciones en el modelo PCM requieren de la elección arbitraria de la distribución de carga en la red. Si bien PCM consiste en un modelo sencillo con serias falencias, debe destacarse que las mejoras en la descripción del GCE obtenidas al considerar estas correcciones sugieren fuertemente que la dependencia del GCE con  $T$  se origina por una redistribución de la carga adicional introducida con la impureza.

Por otra parte, en un trabajo publicado con parte de los resultados de esta Tesis, se intentó considerar las relajaciones estructurales inducidas por la impureza Cd en  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  utilizando en el modelo PCM las posiciones atómicas predichas por el método de primeros principios APW+lo, y aún así la predicción PCM para el GCE no fue buena (Muñoz *et al.*, 2009).

En base a estos comentarios respecto del método PCM, y considerando los objetivos de esta Tesis, no será utilizado este método para obtener nuevas predicciones de GCE.

## 5.4. Cálculos de primeros principios

En los últimos años se han reportado diversas predicciones de primeros principios en sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , las cuales refieren principalmente al cálculo de propiedades estructurales y electrónicas de las fases A, B y C. En su mayoría se han reportado estudios estructurales en alguna de las fases y para algunos cationes RE en particular, salvo excepciones donde se realiza un estudio estructural *ab initio* sistemático sobre toda la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Hirosaki *et al.*, 2003; Petit *et al.*, 2005, 2007; Wu *et al.*, 2007). También es común encontrar publicaciones con estudios para alguno de los sesquioxidos, referidos a propiedades termodinámicas (Marsella y Fiorentini, 2004; Fabris *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2008; Umemoto y Wentzcovitch,

2011), ópticas (Skorodumova *et al.*, 2001; Singh *et al.*, 2006; Alemany *et al.*, 2012) y de la densidad electrónica de estados (DOS) (Fabris *et al.*, 2005; Petit *et al.*, 2005; 2007, Da Silva *et al.*, 2007; Walsh *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2009; King *et al.*, 2009; Alemany *et al.*, 2012; Aliabad *et al.*, 2012). Sin embargo, el estudio mediante primeros principios del GCE es aún una materia pendiente. En este sentido, los únicos estudios del GCE que combinan experimento y cálculo *ab initio* en sesquióxidos sin dopar han sido publicados como parte de esta Tesis (Richard *et al.*, 2010, 2013). En cambio, el estudio del GCE en sesquióxidos dopados ha sido más explorado utilizando el doble abordaje propuesto. Las bixbyitas estudiadas hasta el inicio de esta Tesis han sido sin embargo solo dos:  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  (Errico *et al.*, 2004) y  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  (Errico *et al.*, 2005)<sup>4</sup>. En estos casos, las predicciones teóricas del GCE están en excelente acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por espectroscopía PAC.

De acuerdo con el repaso de los resultados experimentales realizado a lo largo de este Capítulo, existe un grado de avance en el estudio del GCE mediante PAC y otras técnicas hiperfinas mucho mayor que el alcanzado teóricamente. En particular, hasta el inicio de esta Tesis no se ha reportado ningún estudio *ab initio* del GCE en sesquióxidos sin dopar. Esta es una razón por la cual se vuelve de interés extender el análisis de primeros principios del GCE, tanto en los sistemas puros como los dopados. Nótese además que los casos  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  abordados previamente no refieren a situaciones donde el catión RE de la red huésped tiene la capa electrónica  $4f$  abierta. Como ya se mencionó, la descripción teórica de las propiedades electrónicas en los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  requiere de un modelo realista de la estructura electrónica que tenga en cuenta la correlación de los electrones  $4f$  involucrados, lo cual representa un desafío en el aspecto teórico. Como se verá en los próximos Capítulos, el estudio teórico del GCE en los sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , puros o dopados, será uno de los puntos principales a tratar en el presente trabajo.

---

<sup>4</sup>Cabe mencionar que durante el transcurso de esta Tesis han sido publicados varios estudios *ab initio* del GCE en sesquióxidos dopados (Muñoz *et al.*, 2009, 2010b; Richard *et al.*, 2012, 2013), algunos de los cuales forman parte de este trabajo.

## Capítulo 6

# Cálculos APW+lo en sistemas RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puros

*Congregados los sentidos, surge el alma.*

*Había que esperarla.*

La invención de Morel

Adolfo Bioy Casares

En este Capítulo se presentan las predicciones obtenidas utilizando el método APW+lo en los sistemas RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puros. Primeramente se analizará la convergencia de las predicciones con el tamaño de la base de autofunciones y el número de puntos  $k$  en la zona de Brillouin. Luego se presentarán y analizarán las densidades de estados electrónicos (DOS) para los distintos sistemas RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abordados, estudiando la necesidad de aplicar el método LSDA+ $U$  en el caso de los sistemas que involucran electrones  $4f$ .

Se presentarán las predicciones referidas a las estructuras refinadas en el caso de la fase C, a fin de corroborar el desempeño de las aproximaciones realizadas al aplicar la DFT. Para ello, las predicciones estructurales serán comparadas con los datos experimentales disponibles para estos sistemas. El buen acuerdo entre estos resultados alentó a extender el estudio *ab initio* a las propiedades hiperfinas, particularmente realizando un estudio APW+lo sistemático del GCE.

Finalmente se repetirá el análisis en el caso de la fase A, como así también se analizará la transición de fase A-C.

### 6.1. Convergencia de los cálculos

Previo al estudio de las propiedades estructurales y electrónicas se analizó la convergencia en el cálculo a través de los valores de la energía  $E$ , la componente mayor del GCE diagonalizado  $V_{zz}$  y las fuerzas  $F$  sobre los átomos, obtenidos a partir de la resolución del ciclo autoconsistente. Para ello se analizaron las predicciones de estas magnitudes en función del parámetro  $RK_{máx}$ ,

el cual define el tamaño de la base de autofunciones, y de la cantidad de puntos  $k$  en la zona de Brillouin. A modo de ejemplo, en las Figuras 6.1a y 6.1b se han graficado las predicciones para el sistema  $C$ -Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando la aproximación LDA. En estas figuras puede analizarse la convergencia de  $E$  y de  $V_{zz}$  para los sitios catiónicos D y C de la estructura ( $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$ , respectivamente), como así también la convergencia de la fuerza sobre el catión del sitio C,  $F^C$  (para el sitio D,  $F^D = 0$ ).

En el caso de la dependencia con  $RK_{máx}$  (Figura 6.1a) se usaron los parámetros estructurales experimentales y 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin, y se encontró que puede considerarse que la convergencia es alcanzada partir de  $RK_{máx} = 7$ . Esto corresponde a más de 3000 autofunciones en la base  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$  que resuelven los orbitales de Kohn y Sham (téngase en cuenta que se tienen 40 átomos por celda unidad, por lo cual se tienen unas 80 autofunciones por átomo).

En el caso de la dependencia con la cantidad de puntos  $k$  (Figura 6.1b) se usaron los parámetros estructurales experimentales y  $RK_{máx} = 7$ , y en este caso se comprobó que con 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin se cumple sobradamente la condición de convergencia en las predicciones del cálculo.

Un estudio similar se realizó con las aproximaciones WC-GGA y LSDA+ $U$ , en éste y otros compuestos de fase C, como así también para la fase A, verificándose que la convergencia es alcanzada con el parámetro  $RK_{máx} = 7$  y 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin. De acuerdo con este análisis, las predicciones APW+lo presentadas en las próximas Secciones de esta Tesis corresponderán a cálculos utilizando estos valores.

## 6.2. DOS en $C$ -RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 6.2.1. DOS en $C$ -Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En el caso de los sesquióxidos no lantánidos abordados, el estudio del GCE mediante métodos de primeros principios es reciente, siendo  $C$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el único sistema puro para el cual existen predicciones *ab initio* publicadas previo al inicio de esta Tesis<sup>1</sup>. Por otro lado, la fase C de los óxidos Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido estudiada recientemente en el trabajo de Muñoz (2011). En esta Sección se presentan resultados de cálculos propios sobre los sistemas Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos resultados servirán como punto de partida para luego avanzar sobre la serie de sesquióxidos lantánidos Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 6.2 se han graficado las DOS para estos sistemas, obtenidas usando la aproximación LDA<sup>2</sup>. En las mismas se indica además a modo orientativo el carácter de algunas regiones de las bandas de valencia y conducción. Las DOS obtenidas usando la aproximación WC-GGA son similares. Por otra parte, con la aproximación LSDA se verifica que en estos casos no hay

<sup>1</sup>En el trabajo de Errico *et al.* (2004), en el contexto de un estudio del GCE en el sistema  $C$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Cd, se presentan brevemente resultados correspondientes al sistema puro.

<sup>2</sup>La escala de energías de las DOS es arbitraria. Si bien suele tomarse como referencia la energía del último nivel ocupado (como en las estructuras de bandas de la Figura 6.5), se utilizará en general una escala de energías interna a fin de poder realizar comparaciones entre las DOS correspondientes a los distintos sistemas estudiados. En esta escala el cero de energía se define a partir del promedio del potencial coulombiano en la región intersticial.



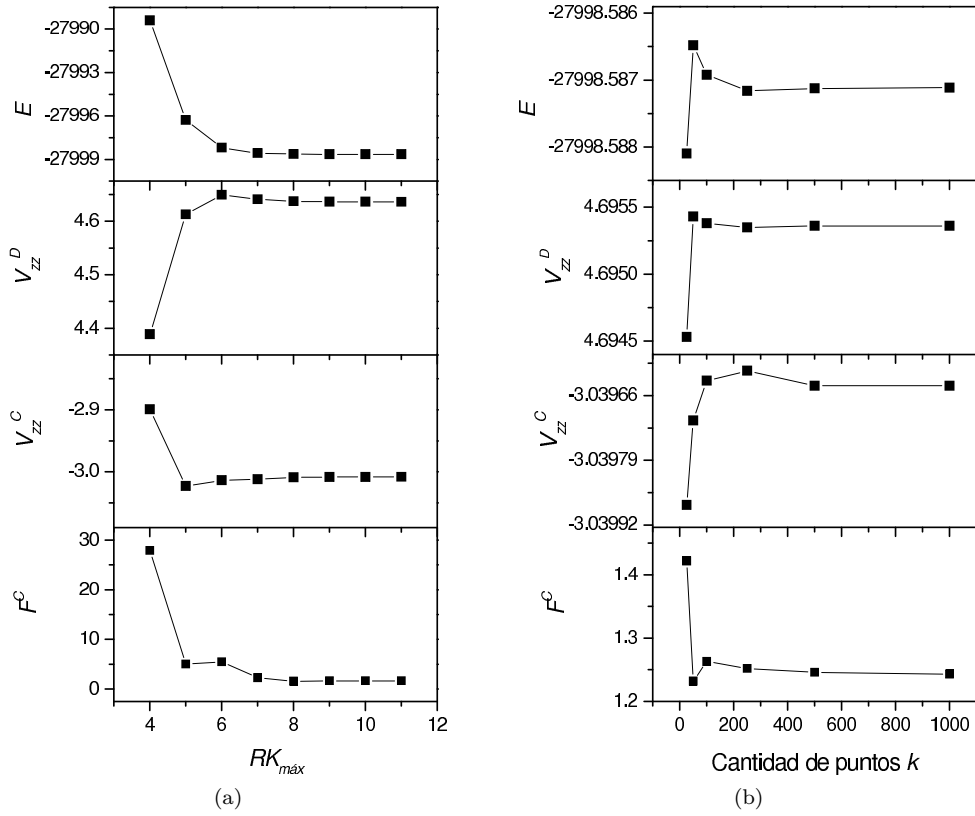


Figura 6.1: Predicciones para la energía  $E$ ,  $V_{zz}$  y la fuerza  $F^C$  en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$  con la aproximación LDA en función de (a)  $RK_{\text{máx}}$  y (b) cantidad de puntos  $k$  en la zona de Brillouin.  $E$  está expresada en Ry,  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m $^2$  y  $F$  en mRy/u.a.

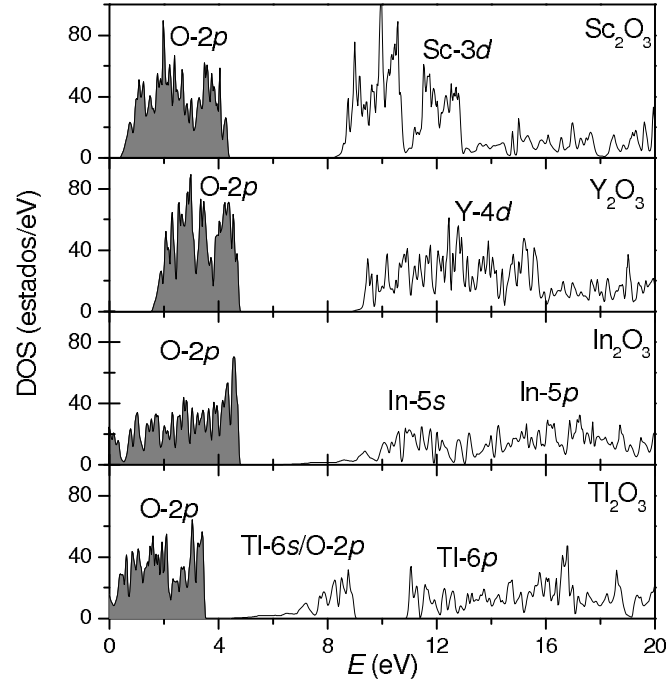


Figura 6.2: DOS para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . El área sombreada indica estados ocupados.

polarización de espín.

De acuerdo con estos resultados la banda de valencia tiene carácter mayormente O-2p, mientras que a la banda de conducción contribuyen principalmente estados electrónicos de la última capa electrónica del catión RE (*s*, *p* o *d*)<sup>3</sup>. Para Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cuyos cationes pertenecen al grupo IIIB) se predice una banda de valencia con carácter mayormente debido a los orbitales O-2p, y una banda de conducción debido a los orbitales *d* del catión, ambas separadas según un ancho de banda prohibida  $E_g$  de unos 4 eV. En cambio, para In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el caso aquí presentado Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cuyos cationes pertenecen al grupo IIIA) el valor de  $E_g$  es menor (del orden de los 2 eV), y la banda de conducción se debe a los electrones *s* del último nivel del catión, siendo esta configuración de bandas característica de los llamados *óxidos conductores transparentes* (TCOs) (Medvedeva, 2010). Se refleja de esta manera el carácter iónico de este tipo de compuestos (la banda de valencia se debe a estados O-2p llenos, y la banda de conducción a estados vacíos de catión), como así también que para Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el valor de  $E_g$  es mayor que en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acuerdo con la diferencia en la electronegatividad de los cationes involucrados.

Las Figuras 6.3 y 6.4 complementan a la Figura 6.2, dado que allí se muestran los estados energéticamente más profundos, los cuales tienen un mayor carácter atómico. Se presentan además en ellas las DOS detalladas según sus proyecciones (PDOS) más relevantes, obtenidas con la aproximación LDA. En las PDOS se indica la distribución en energías para los distintos estados de valencia considerados para cada átomo. De esta forma, de la comparación de la DOS con las PDOS atómicas presentadas, se aprecia que las bandas más profundas en las DOS, las cuales son más estrechas a energías menores, corresponden a estados tipo átomo libre (especialmente para los estados de *semi-core* de los átomos que conforman cada sistema). Por ejemplo, para Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde se trataron como estados de valencia a los orbitales 3*s*, 3*p*, 3*d* y 4*s*, de la integración de las PDOS de las bandas energéticamente profundas se obtiene que una carga de 1.8 e<sup>-</sup> tipo *s* por esfera atómica Sc se encuentra en la banda localizada cerca de los -40 eV, mientras que una carga de 5.4 e<sup>-</sup> tipo *p* lo hace para la banda en los -20 eV (ver Figura 6.3a). La carga faltante para completar los respectivos 2 y 6 e<sup>-</sup> correspondientes al átomo libre se encuentran en las bandas restantes, principalmente hibridizada con estados del oxígeno. En particular se obtiene que unos 0.14 e<sup>-</sup> tipo *p* por esfera Sc se encuentran en la banda de valencia, cantidad similar a la que se encuentra en la misma banda para los restantes sistemas presentados (C-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Como se verá, si bien se trata de menos de un 5 % de los 6 e<sup>-</sup> tipo *p* tratados como valencia, serán determinantes en el GCE.

Por completitud se incluye en la Figura 6.5 la estructura de bandas de estos compuestos, para la que se siguieron las direcciones de alta simetría de la celda de Brillouin BCC correspondiente a la bixbyíta<sup>4</sup>. En estos casos las energías se refieren al último nivel ocupado (dado por  $E_F$ ). Las diferentes aproximaciones usadas para la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  predicen un valor similar en cada sistema para el mínimo ancho de banda prohibida, correspondiente al punto  $\Gamma$ .

<sup>3</sup>En la Figura 6.2 se han indicado el carácter dominante de cada banda incorporando un número cuántico principal. Esta denominación se basa en los estados atómicos tratados como valencia (ver Sección A.3.1).

<sup>4</sup>La Figura 6.5a se extrajo del Bilbao Crystallographic Server, <http://www.cryst.ehu.es>.

Las DOS y estructuras de banda obtenidas están en buen acuerdo con aquellas calculadas por primeros principios por otros autores (Peacock y Robertson, 2002; Tomita *et al.*, 2005; Robertson y Xiong, 2007; Walsh *et al.*, 2008; Ágoston *et al.*, 2009; King *et al.*, 2009; Momida *et al.*, 2010; Palandage y Fernando, 2010; Reunchan *et al.*, 2011; Aliabad *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012). Como se señaló, se sabe que el ancho de banda prohibida  $E_g$  según estos métodos subestima al valor determinado experimentalmente en cada compuesto (Tran y Blaha, 2009). En estos casos el valor de  $E_g$  experimental varía entre 2.5 y 6 eV, dependiendo del compuesto. Si bien las diferencias en las predicciones de  $E_g$  respecto de los resultados experimentales reflejan una deficiencia bien conocida de estos métodos basados en la DFT (Perdew, 1985, 1986; Yakovkin y Dowben, 2007), la misma no invalida la estructura de la DOS ni el cálculo de observables que dependen solamente del estado fundamental.

### 6.2.2. DOS en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$

El análisis de las DOS en los sistemas  $C\text{-RE}_2\text{O}_3$  sin dopar se completa con la serie de los sesquióxidos lantánidos  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , cuyos cationes involucran electrones  $4f$ .

#### 6.2.2.1. $\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Lu}_2\text{O}_3$

En las Figuras 6.6 y 6.7 se encuentran las DOS para los sistemas  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  obtenidas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ , utilizando en este último caso  $U = 0.8$  Ry sobre los orbitales La- $4f$  y Lu- $4f$ , respectivamente. Estos dos sistemas corresponden a los extremos de la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , donde los cationes  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{Lu}^{+3}$  tienen la capa electrónica  $4f$  vacía y llena, respectivamente. Dado que se predice momento magnético  $\mu$  nulo se han graficado las proyecciones espín  $up$ . En estas figuras se muestran además las PDOS correspondientes a las contribuciones más importantes a las bandas de valencia y conducción.

Para  $\text{La}_2\text{O}_3$  la banda de valencia tiene carácter mayormente O- $2p$ , y la banda correspondiente a los estados La- $4f$  se encuentra integrada a la banda de conducción, junto con los estados La- $5d$ . Este resultado se encuentra en excelente acuerdo con las predicciones *ab initio* reportadas por otros autores (Mikami y Nakamura, 2006; Singh y Nordström, 2006; Ning *et al.*, 2009). En este caso, la aplicación del parámetro de Hubbard sobre los estados  $4f$  mueve la banda vacía  $f$  a energías mayores (ver Figura 6.6b).

Para el sistema  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  la DOS obtenida usando la aproximación LSDA se compone de una banda de conducción debida a los estados Lu- $5d$ , mientras que la banda de valencia tiene carácter O- $2p$ , con los estados Lu- $4f$  localizados sobre el tope de la misma (ver Figura 6.7a). El efecto de la aplicación de la corrección dada por el parámetro  $U$  en este caso consiste en la localización de estos estados  $f$  unos 2 eV por debajo de la banda de valencia, sin alterar el valor de  $E_g$  (ver Figura 6.7b). En este sentido, LSDA y LSDA+ $U$  predicen  $E_g = 3.4$  eV, siendo el valor experimental 5.5 eV (Prokofiev *et al.*, 1996).

De esta manera, se encuentra que el método APW+lo predice, con cualquiera de las aproximaciones a  $E_{xc}$  consideradas, el estado aislador en estos sistemas  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , al igual que

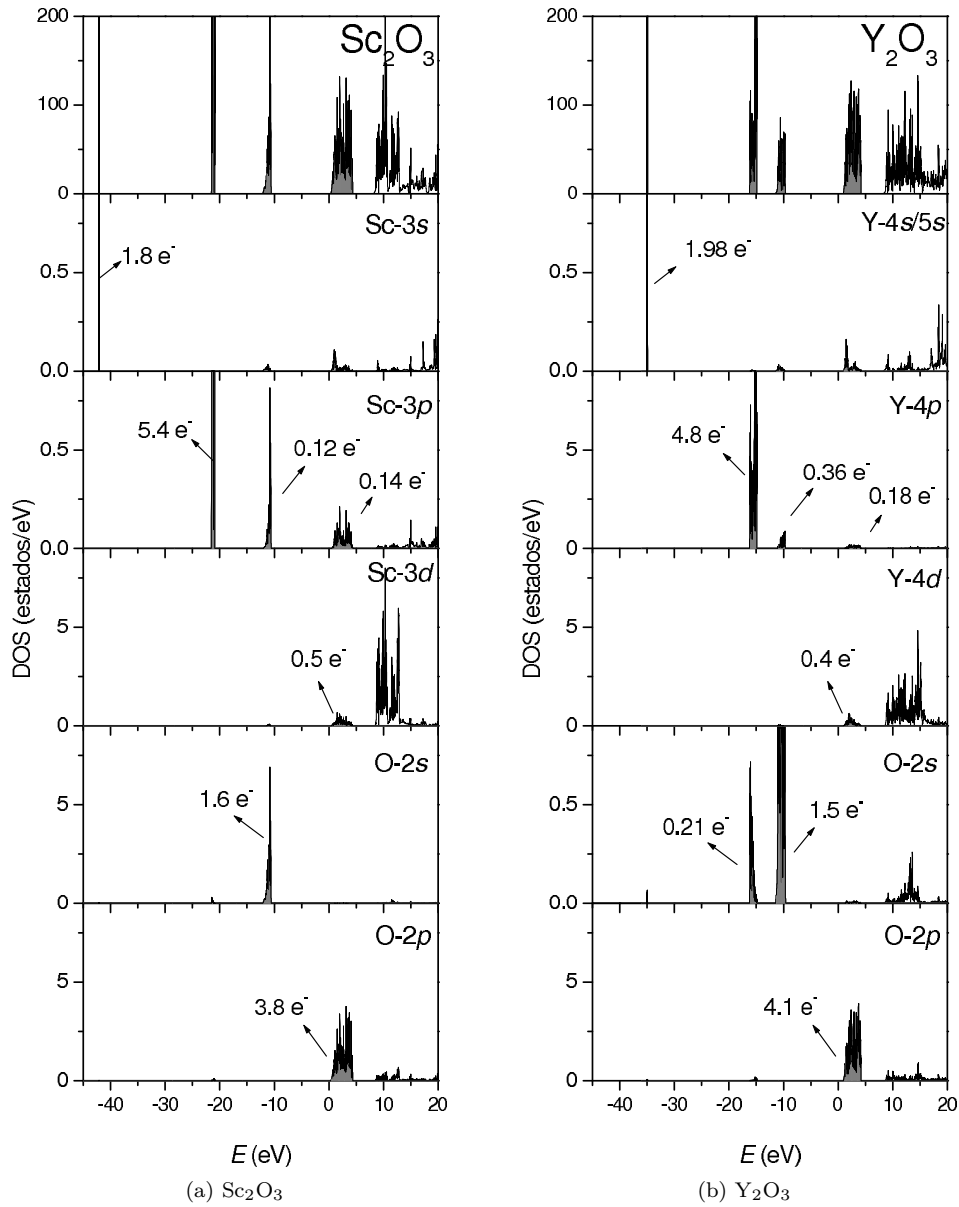


Figura 6.3: PDOS para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtenidas con la aproximación LDA. El área sombreada indica estados ocupados. Nótese que las escalas verticales varían de un gráfico a otro.

en las bixbyitas  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

#### 6.2.2.2. Sistemas $\text{Ln}_2\text{O}_3$ con catión de capa 4f abierta

Para completar la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  resta considerar las bixbyitas con cationes Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb. En estos casos la capa 4f correspondiente al catión se encuentra parcialmente llena en la configuración  $\text{Ln}^{+3}$ .

En la Figura 6.8a se muestran algunas DOS obtenidas usando la aproximación LSDA, las cuales son ejemplos representativos de la serie. En general, se observa una banda con carácter O-2p seguida de una banda parcialmente llena con carácter Ln-4f. Esta banda 4f es gradualmente ocupada conforme el catión aumenta su cantidad de electrones  $f$ , comenzando por los estados

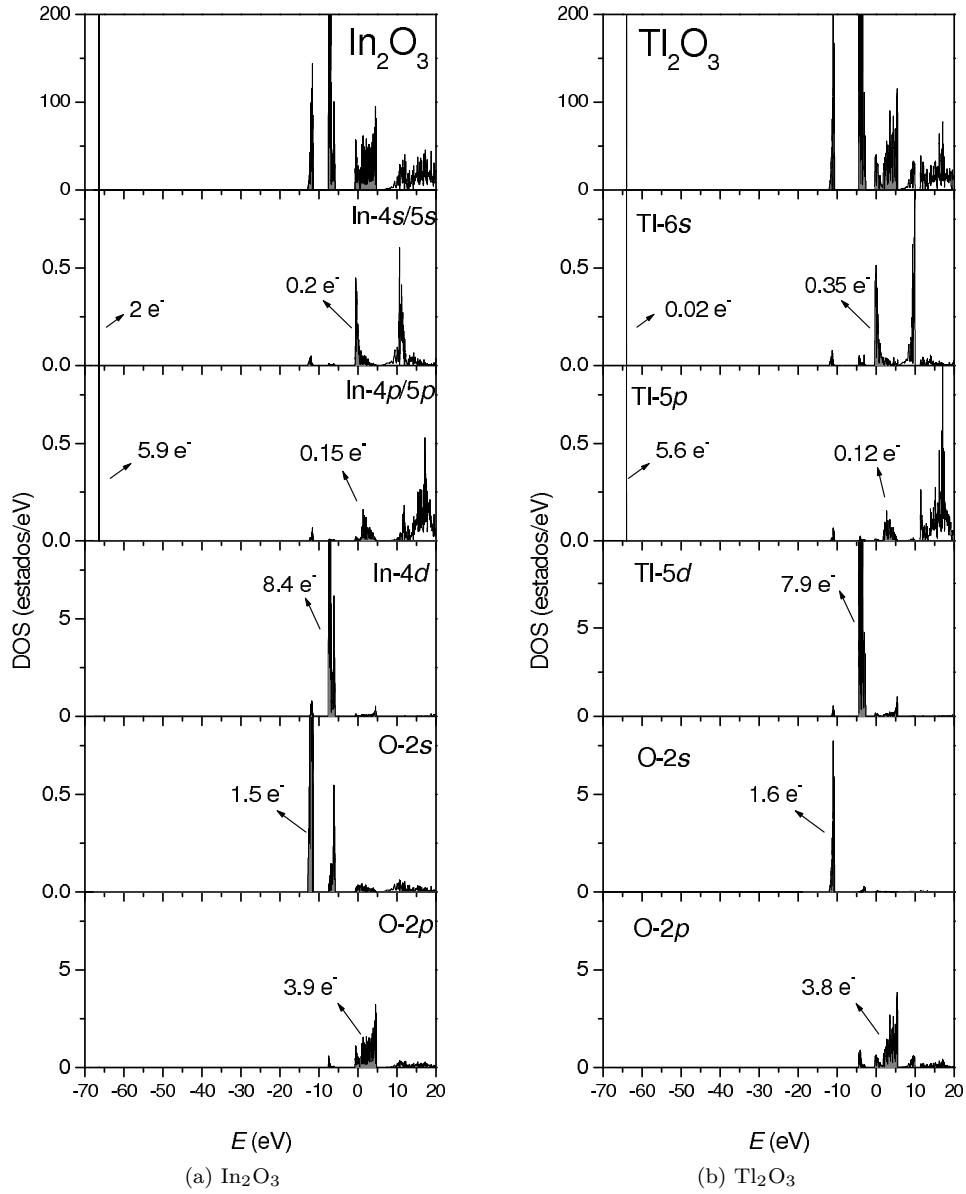
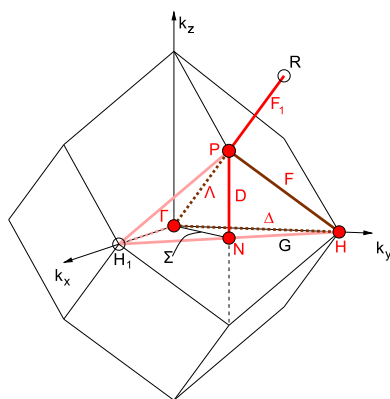


Figura 6.4: PDOS para  $C\text{-In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  obtenidas con la aproximación LDA. El área sombreada indica estados ocupados. Nótese que las escalas verticales varían de un gráfico a otro.

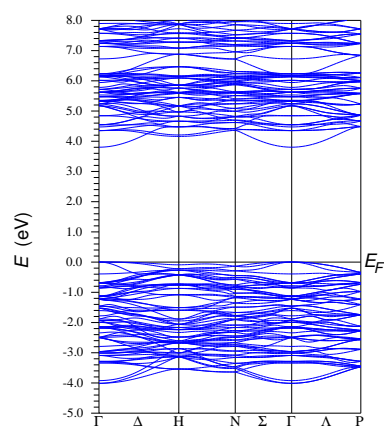
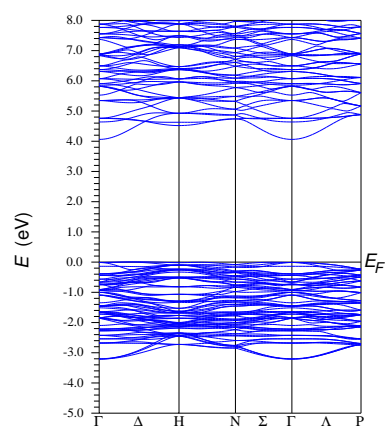
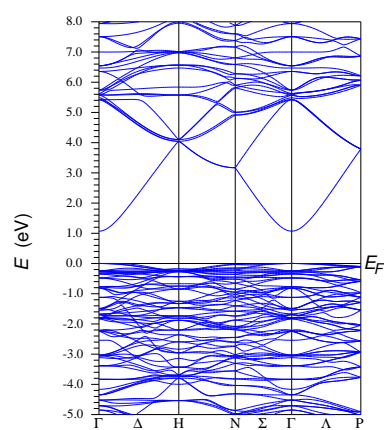
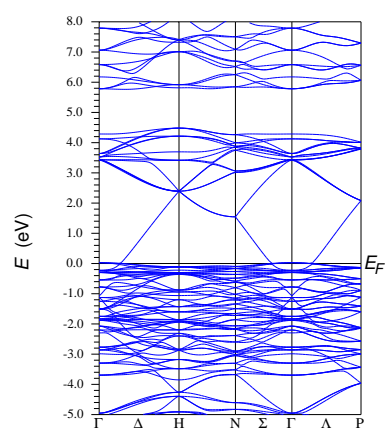
con espín *up*, prediciendo en general polarización de espín.

Para  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , cuyo catión se encuentra en la mitad de la serie lantánida (configuración  $4f^7$ ), la banda  $4f\text{-up}$  se encuentra llena y la  $4f\text{-down}$  vacía, en acuerdo con la primera regla de Hund. En los restantes casos la banda  $\text{Ln-}4f$  parcialmente llena da cuenta de un estado fundamental de tipo metálico, lo cual está de acuerdo con predicciones LSDA previas (Fabris *et al.*, 2005), pero en desacuerdo con el carácter semiconductor observado experimentalmente, dado que se conoce que para este tipo de compuestos el valor de  $E_g$  es del orden de los 5 eV (Prokofiev *et al.*, 1996).

La incorporación del término de Hubbard sobre los orbitales  $\text{Ln-}4f$  mejora la descripción de estos sistemas. El efecto del parámetro  $U$  consiste en desdoblar la banda parcialmente llena



(a) Celda de Brillouin primitiva para la bixbyita.

(b)  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ .(c)  $C\text{-Y}_2\text{O}_3$ .(d)  $C\text{-In}_2\text{O}_3$ .(e)  $C\text{-Tl}_2\text{O}_3$ .Figura 6.5: Estructura de bandas para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  obtenidas con la aproximación LDA.

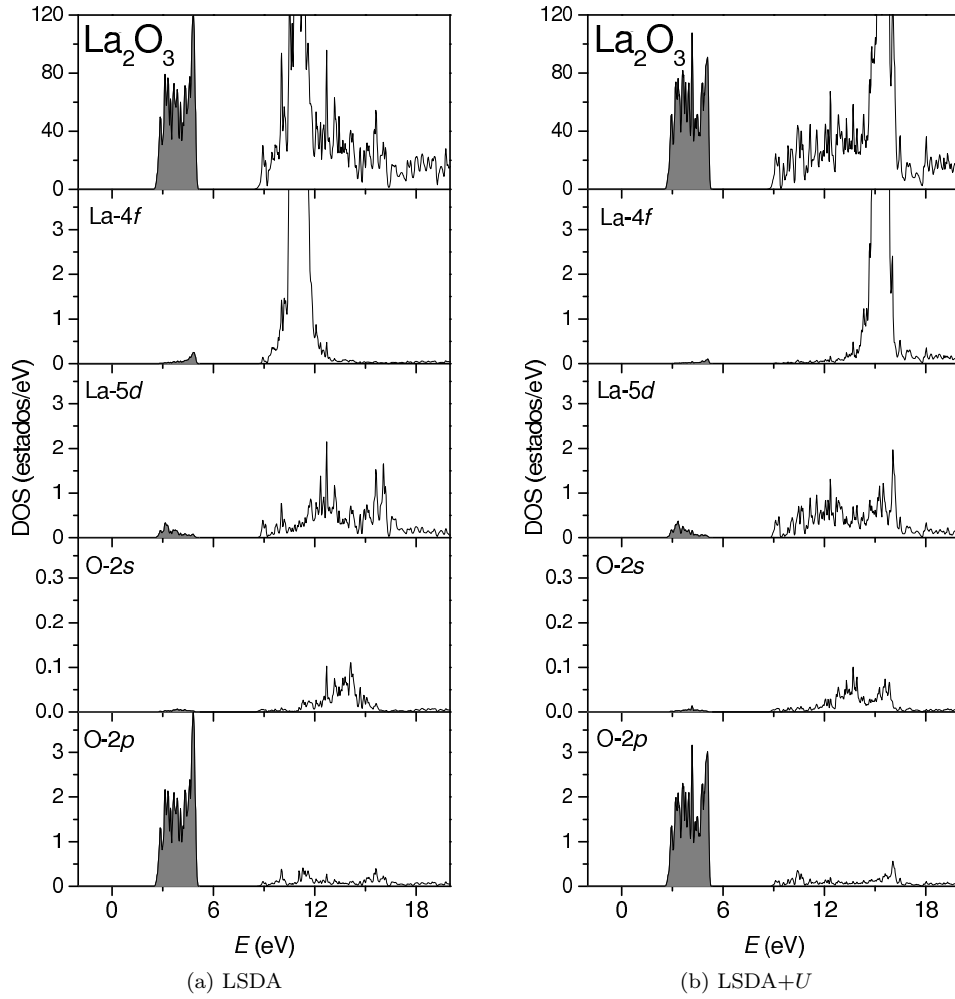


Figura 6.6: DOS para  $C\text{-La}_2\text{O}_3$  obtenidas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ . El área sombreada indica estados ocupados.

mencionada, de forma tal que sus estados ocupados se ubican a menores energías y los desocupados a mayores energías, formando dos sub-bandas  $\text{Ln-}4f$  distantes en una energía dada por  $U$  (ver Sección A.2.3). Se logra así predecir para estos sesquióxidos su naturaleza semiconductor. La elección del valor de  $U$  se realizó a la luz de trabajos previos realizados por otros autores (Shick *et al.*, 1999; Fabris *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2006; Torumba *et al.*, 2006; Andersson *et al.*, 2007; Ning *et al.*, 2009; Mohanta *et al.*, 2010), y luego de realizar un análisis de la evolución de las DOS al variar  $U$  en estos sistemas en particular. En este sentido, en la Figura 6.9 se muestran las DOS obtenidas con la aproximación LSDA+ $U$  para distintos valores de  $U$  en los sesquióxidos  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  de fase C. Utilizando  $U=0.8$  Ry se distingue la presencia de una banda de valencia con carácter mayoritariamente debido a los estados O- $2p$  separada en unos 4 eV de una banda de conducción con carácter  $\text{Ln-}4d$ . Este resultado se repite para toda la serie de sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . En la Figura 6.8b se han presentado las DOS obtenidas con la aproximación LSDA+ $U$ , usando  $U=0.8$  Ry, para el conjunto de sesquióxidos representativo, las cuales pueden compararse con las correspondientes a la aproximación LSDA (Figura 6.8a).

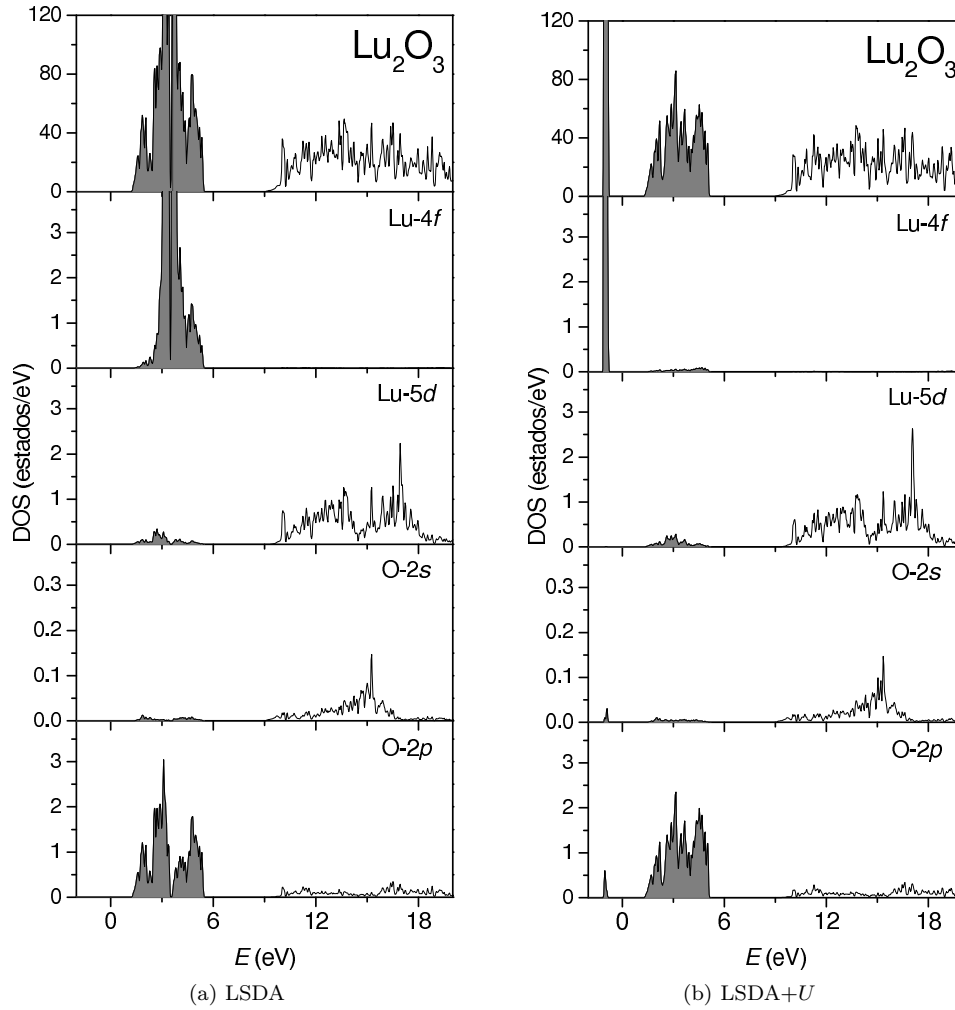


Figura 6.7: DOS para  $C\text{-Lu}_2\text{O}_3$  obtenidas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ . El área sombreada indica estados ocupados.

Las DOS obtenidas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$  están en buen acuerdo con aquellas calculadas utilizando estos métodos por otros autores (Skorodumova *et al.*, 2001; Fabris *et al.*, 2005; Petit *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2008; Rahm y Skorodumova, 2009; Ning *et al.*, 2009). Si bien con LSDA+ $U$  se predice el carácter semiconductor existente en estos compuestos, al igual que en las bixbyitas no lantánidas el valor de  $E_g$  subestima al experimental. Una mejora en la predicción de  $E_g$  puede obtenerse aplicando un término de repulsión coulombiana a los orbitales Ln-5d, lo cual no se realizará en el presente trabajo puesto que escapa a los objetivos de este estudio.

### 6.3. Propiedades estructurales en $C\text{-RE}_2\text{O}_3$

#### 6.3.1. Refinamiento de las estructuras $C\text{-RE}_2\text{O}_3$

Utilizando el método APW+lo se determinaron las coordenadas internas  $u$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  que minimizan las fuerzas sobre los átomos. Para ello se fijó el parámetro de red  $a$  en el valor



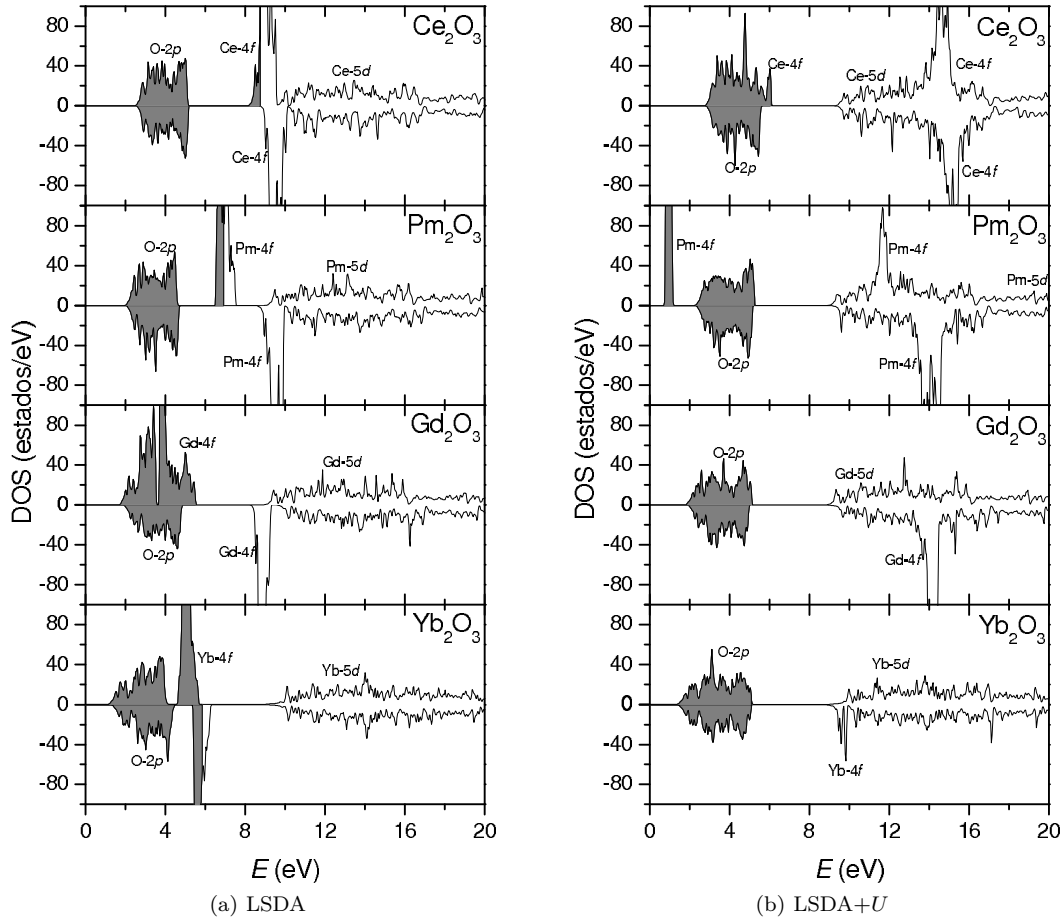


Figura 6.8: DOS para  $C\text{-Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  obtenidas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$  (usando  $U = 0.8$  Ry sobre los orbitales Ln-4f). El área sombreada indica estados ocupados.

experimental medido a temperatura ambiente ( $a_{exp}$ ) y se siguió el esquema de amortiguamiento newtoniano, de forma tal que las fuerzas sobre los iones no superaran un valor de tolerancia de  $0.025 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Además, con la finalidad de evitar solapamientos entre las regiones atómicas del método APW+lo durante el proceso de amortiguamiento, se trabajó con radios de *muffin tin* ( $R_{MT}$ ) 5% menores al máximo posible de acuerdo con la estructura (esto es, 5% menor a  $d_{NN}/2$ ). A la estructura resultante de la aplicación de este procedimiento se la llama “estructura refinada”.

En la Tabla 6.1 se encuentran los valores de  $u$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  determinados con las distintas aproximaciones a  $E_{xc}$ , como así también las correspondientes distancias RE-ONN para los sitios catiónicos D y C ( $d_{NN}^D$  y  $d_{NN}^C$ , respectivamente). De acuerdo con la coordinación de primeros vecinos y simetría de estos sitios (ver Sección 2.4),  $d_{NN}^D$  corresponde a la distancia catión-oxígeno para los 6 oxígenos primeros vecinos al catión, mientras que en el sitio C hay tres pares de valores  $d_{NN}$ , los cuales están indicados en la columna correspondiente de la Tabla 6.1. En la misma se encuentran además los valores experimentales disponibles correspondientes.

Como puede verse en la Tabla 6.1, las predicciones APW+lo están en buen acuerdo ge-

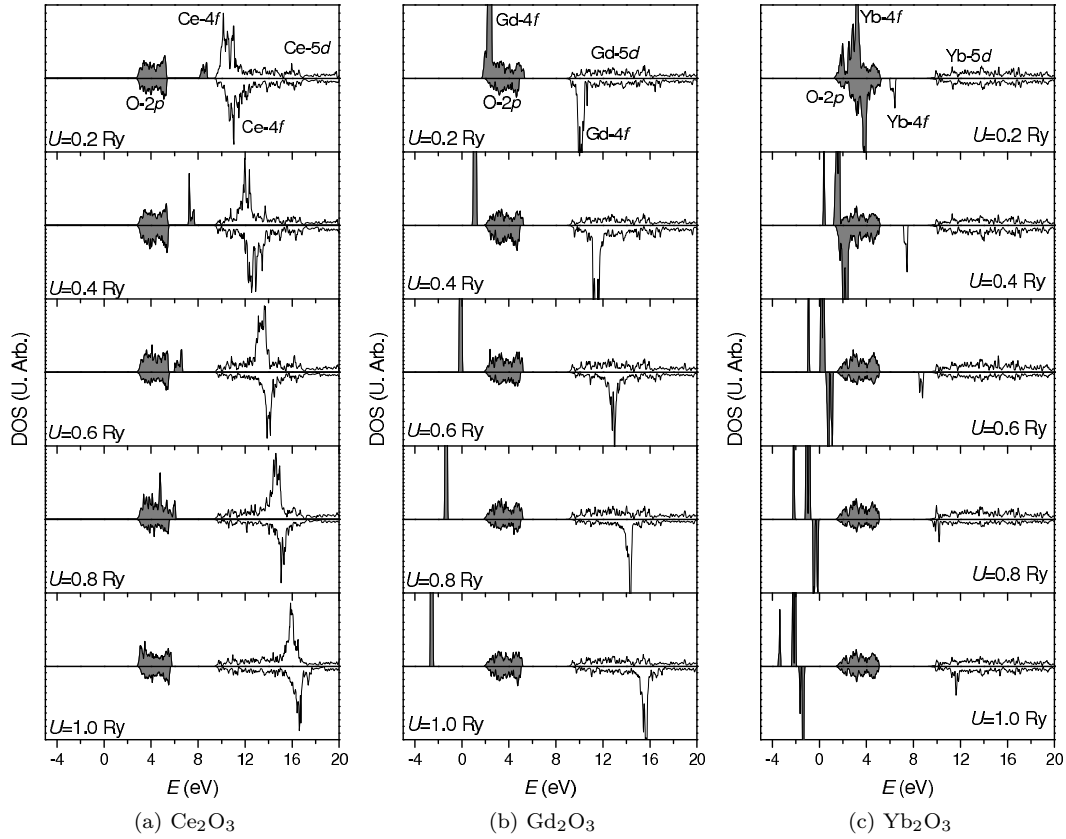


Figura 6.9: DOS calculadas con la aproximación LSDA+ $U$  para distintos valores de  $U$  en los sistemas  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . El área sombreada indica estados ocupados.

neral con los resultados experimentales, siendo el parámetro  $u$  el más sensible a las distintas aproximaciones a  $E_{xc}$ . En este sentido, para los sistemas  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$  las predicciones para  $u$  con las distintas aproximaciones difieren en menos de un 3 % del valor experimental, mientras que para los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  las diferencias son del orden del 10 % (el caso extremo se da para el sistema  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y la aproximación WC-GGA, donde esta diferencia es del 18 %). En cambio, para las coordenadas  $x$ ,  $y$  y  $z$  las diferencias entre las predicciones y los resultados experimentales es menor al 1 % en todos los casos. Se aprecia además que la aplicación de la corrección dada por el parámetro  $U$  no afecta en forma significativa el valor predicho para las coordenadas internas.

Sistema	Resultado	$a$ (Å)	$u$	$x$	$y$	$z$	$d_{NN}^D$ (Å)	$d_{NN}^C$ (Å)
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	Experimental (Norrestam, 1968)	9.845	-0.03546	0.39137	0.15477	0.38137	2.12	2.08, 2.12, 2.16
	LDA		-0.0365	0.3907	0.1539	0.3813	2.12	2.10, 2.12, 2.15
	WC-GGA		-0.0363	0.3910	0.1543	0.3813	2.12	2.10, 2.12, 2.16
$\text{Y}_2\text{O}_3$	Experimental (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	10.600(3)	-0.0327(3)	0.3907(3)	0.1520(3)	0.3804(3)	2.28	2.24, 2.27, 2.33
	LDA		-0.0332	0.3898	0.1510	0.3803	2.28	2.26, 2.27, 2.32
	WC-GGA		-0.0329	0.3902	0.1514	0.3801	2.28	2.25, 2.27, 2.32
$\text{In}_2\text{O}_3$	Experimental (Marezio, 1966)	10.118	-0.0332(1)	0.3905(13)	0.1529(11)	0.3832(12)	2.19	2.12, 2.19, 2.21
	LDA		-0.0340	0.3897	0.1541	0.3820	2.17	2.13, 2.19, 2.21
	WC-GGA		-0.0339	0.3901	0.1544	0.3820	2.17	2.13, 2.19, 2.22
$\text{La}_2\text{O}_3$	Experimental (Wyckoff, 1964b)	11.38						
	LDA		-0.0294	0.3878	0.1470	0.3788	2.45	2.42, 2.44, 2.48
	LSDA+ $U$		-0.0291	0.3882	0.1472	0.3790	2.45	2.42, 2.43, 2.48
	WC-GGA		-0.0293	0.3881	0.1473	0.3789	2.45	2.42, 2.43, 2.48
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	Exp. (Adachi y Imanaka, 1998)	11.16						
	LDA		-0.0231	0.3838	0.1454	0.3801	2.39	2.36, 2.41, 2.43
	LSDA+ $U$		-0.0282	0.3900	0.1478	0.3775	2.40	2.36, 2.37, 2.47
	WC-GGA		-0.0232	0.3900	0.1478	0.3775	2.39	2.35, 2.42, 2.44
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	Experimental (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	11.147(8)	-0.0290	0.385	0.155	0.382	2.39	2.39, 2.40, 2.40
	LDA		-0.0282	0.3848	0.1468	0.3798	2.38	2.39, 2.39, 2.41
	LSDA+ $U$		-0.0297	0.3884	0.1485	0.3784	2.39	2.37, 2.38, 2.45
	WC-GGA		-0.0296	0.3883	0.1485	0.3782	2.39	2.37, 2.38, 2.45
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Experimental (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	11.074(14)						
	LDA		-0.0305	0.3853	0.1475	0.3804	2.37	2.37, 2.38, 2.38
	LSDA+ $U$		-0.0310	0.3886	0.1491	0.3796	2.38	2.36, 2.36, 2.42
	WC-GGA		-0.0281	0.3876	0.1489	0.3796	2.37	2.35, 2.38, 2.43
$\text{Pm}_2\text{O}_3$	Experimental (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	10.99(1)						
	LDA		-0.0312	0.3852	0.1479	0.3812	2.36	2.36, 2.36, 2.36
	LSDA+ $U$		-0.0310	0.3893	0.1488	0.3791	2.36	2.34, 2.35, 2.41
	WC-GGA		-0.0294	0.3875	0.1487	0.3797	2.36	2.34, 2.35, 2.40

Tabla 6.1: Coordenadas internas en los sistemas  $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . (continúa en la siguiente página).

Sistema	Resultado	$a$ (Å)	$u$	$x$	$y$	$z$	$d_{NN}^D$ (Å)	$d_{NN}^C$ (Å)
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.9085						
	LDA		-0.0330	0.3859	0.1488	0.3812	2.34	2.34, 2.34, 2.35
	LSDA+ $U$		-0.0311	0.3893	0.1493	0.3802	2.35	2.32, 2.33, 2.38
	WC-GGA		-0.0336	0.3866	0.1498	0.3814	2.34	2.34, 2.34, 2.35
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.8245						
	LDA		-0.0329	0.3860	0.1495	0.3814	2.32	2.32, 2.33, 2.33
	LSDA+ $U$		-0.0318	0.3892	0.1499	0.3800	2.33	2.30, 2.31, 2.36
	WC-GGA		-0.0384	0.3862	0.1518	0.3828	2.32	2.30, 2.33, 2.34
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.7970						
	LDA		-0.0337	0.3862	0.1500	0.3815	2.31	2.32, 2.32, 2.32
	LSDA+ $U$		-0.0320	0.3900	0.1500	0.3794	2.32	2.30, 2.30, 2.37
	WC-GGA		-0.0368	0.3851	0.1514	0.3827	2.31	2.29, 2.33, 2.33
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Adachi y Imanaka, 1998)	10.730(1)						
	LDA		-0.0344	0.3863	0.1503	0.3819	2.30	2.30, 2.30, 2.31
	LSDA+ $U$		-0.0320	0.3901	0.1500	0.3794	2.31	2.28, 2.29, 2.35
	WC-GGA		-0.0355	0.3854	0.1519	0.3827	2.29	2.29, 2.30, 2.32
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Experimental (Maslen <i>et al.</i> , 1996)	10.6706(7)	-0.03163(2)	0.3905(2)	0.1516(2)	0.3802(2)	2.30	2.25, 2.29, 2.35
	LDA		-0.0336	0.3868	0.1499	0.3813	2.29	2.29, 2.29, 2.30
	LSDA+ $U$		-0.0332	0.3899	0.1512	0.3803	2.30	2.27, 2.28, 2.33
	WC-GGA		-0.0369	0.3879	0.1524	0.3820	2.29	2.29, 2.30, 2.30
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Experimental (Maslen <i>et al.</i> , 1996)	10.606(2)	-0.03199(2)	0.3908(3)	0.1516(2)	0.3798(2)	2.28	2.24, 2.27, 2.34
	LDA		-0.0347	0.3876	0.1519	0.3816	2.27	2.27, 2.29, 2.29
	LSDA+ $U$		-0.0336	0.3896	0.1515	0.3803	2.28	2.26, 2.27, 2.32
	WC-GGA		-0.0352	0.3880	0.1521	0.3817	2.27	2.27, 2.28, 2.29
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Experimental (Saiki <i>et al.</i> , 1985)	10.550	-0.03253	0.3910	0.1521	0.3786	2.27	2.24, 2.26, 2.33
	LDA		-0.0353	0.3879	0.1525	0.3819	2.26	2.25, 2.28, 2.28
	LSDA+ $U$		-0.0327	0.3899	0.1508	0.3799	2.27	2.25, 2.25, 2.31
	WC-GGA		-0.0385	0.3901	0.1548	0.3823	2.27	2.25, 2.28, 2.29
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Experimental (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	10.485(5)	-0.033	0.392	0.153	0.377	2.25	2.22, 2.25, 2.31
	LDA		-0.0346	0.3886	0.1530	0.3817	2.24	2.22, 2.26, 2.27
	LSDA+ $U$		-0.0331	0.3907	0.1511	0.3800	2.25	2.22, 2.24, 2.29
	WC-GGA		-0.0313	0.3888	0.1511	0.3806	2.24	2.21, 2.25, 2.29

Tabla 6.1: Coordenadas internas en los sistemas  $C$ -RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (continúa en la siguiente página).

Sistema	Resultado	$a$ (Å)	$u$	$x$	$y$	$z$	$d_{NN}^D$ (Å)	$d_{NN}^C$ (Å)
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	Experimental (Saiki <i>et al.</i> , 1985)	10.432	-0.03253	0.3910	0.1523	0.3807	2.25	2.20, 2.24, 2.30
	LDA		-0.0325	0.3892	0.1515	0.3810	2.24	2.21, 2.25, 2.28
	LSDA+ $U$		-0.0332	0.3900	0.1515	0.3810	2.24	2.22, 2.24, 2.28
	WC-GGA		-0.0341	0.3900	0.1534	0.3810	2.24	2.21, 2.25, 2.29
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.3847						
	LDA		-0.0341	0.3906	0.1518	0.3804	2.24	2.21, 2.22, 2.27
	LSDA+ $U$		-0.0336	0.3903	0.1520	0.3804	2.23	2.21, 2.22, 2.28
	WC-GGA		-0.0335	0.3911	0.1523	0.3801	2.24	2.20, 2.22, 2.28
$\text{Tl}_2\text{O}_3$	Experimental (Wyckoff, 1964b)	10.543						
	LDA		-0.0341	0.3884	0.1538	0.3828	2.26	2.22, 2.29, 2.29
	WC-GGA		-0.0333	0.3889	0.1540	0.3825	2.26	2.22, 2.29, 2.30

Tabla 6.1: Coordenadas internas en los sistemas  $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . Los resultados experimentales corresponden a los trabajos citados.

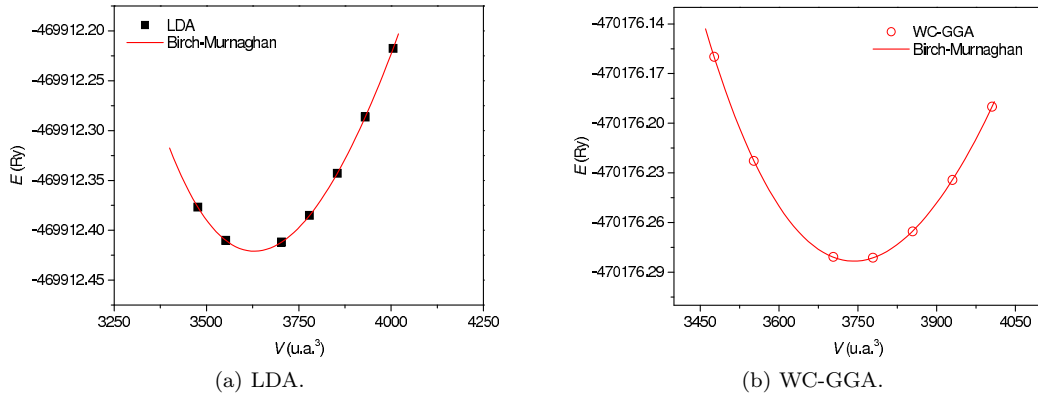


Figura 6.10:  $E(V)$  en el sistema  $C\text{-Lu}_2\text{O}_3$ . Los puntos corresponden a predicciones APW+lo, mientras que las curvas provienen del ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan.

### 6.3.2. Parámetros estructurales y $E(V)$ en $C\text{-RE}_2\text{O}_3$

Se analizó la variación de la energía  $E$  con el volumen  $V$  de la celda unidad para las distintas bixbyitas abordadas, fijando las coordenadas internas  $u$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  según los valores experimentales disponibles<sup>5</sup>. En cada caso se determinó la energía  $E$  del sistema para diferentes volúmenes  $V$ , partiendo de los valores experimentales y analizando variaciones en  $V$  de hasta 10 %. Ajustando a  $E(V)$  la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (ver Sección A.6.2) se determinaron los valores del equilibrio teóricos  $V_0$  y  $E_0$ , como así también el módulo de compresibilidad  $B$  y su derivada  $B'$  (adimensional). A partir del volumen  $V_0$  se determinó para cada sistema y aproximación a  $E_{xc}$  el parámetro de red del equilibrio,  $a_0$ .

En la Figura 6.10 se han graficado a modo de ejemplo las curvas  $E(V)$  para el sistema  $C\text{-Lu}_2\text{O}_3$  obtenidas usando las aproximaciones LDA y WC-GGA. Las predicciones correspondientes a  $a_0$ ,  $B$  y su derivada  $B'$  para este sistema se encuentran en la Tabla 6.2, junto con los valores correspondientes a las restantes bixbyitas abordadas. En esta tabla también pueden hallarse los valores experimentales encontrados en la literatura.

Como puede apreciarse en la Tabla 6.2, para la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  es predicha la “contracción lantánida”, según la cual  $a$  disminuye al variar el catión de La a Lu. Este fenómeno puede entenderse como un efecto indirecto de la cantidad de electrones  $\text{Ln-}4f$ , puesto que conforme aumenta esta cantidad disminuye el radio iónico del catión  $\text{Ln}^{+3}$  (Shannon, 1976). En este sentido, la capa  $f$  no tiene suficiente poder de apantallamiento de la carga nuclear que “ven” los electrones  $6s$ , por lo cual la atracción coulombiana que experimentan éstos debido a la carga nuclear  $Z$  prácticamente no se ve afectada por un incremento de la carga  $4f$ . A fin de apreciar este fenómeno, en la Figura 6.11 se graficó el volumen  $V_0$  por fórmula unidad ( $V/\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) según las aproximaciones LDA y WC-GGA en función del número atómico  $Z_{\text{Ln}}$  del catión, y se lo compara con los valores experimentales. La aproximación WC-GGA predice valores  $V_0$  sistemáticamente mayores a los obtenidos según LDA, y más cercanos a los experimentales de

<sup>5</sup>En el caso de un sistema  $C\text{-RE}_2\text{O}_3$  donde no dispone de valores experimentales de  $u$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  se utilizaron los correspondientes a la bixbyita con parámetro  $a$  más cercano.

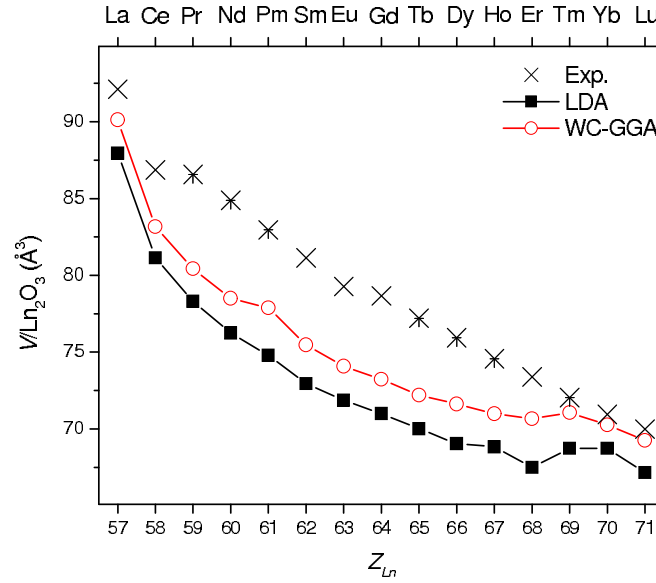


Figura 6.11: Volumen por fórmula unidad  $V/\text{Ln}_2\text{O}_3$  vs.  $Z_{Ln}$  para la estructura bixbyíta. En la parte superior se indica nombre del catión.

temperatura ambiente.

Como se aprecia en la Tabla 6.2 y en la Figura 6.11, para el parámetro de red  $a$ , la diferencia entre la predicción teórica con las distintas aproximaciones y la determinación experimental está de acuerdo con la capacidad del método de primeros principios (Haas *et al.*, 2009). Recuérdese además que el cálculo corresponde a 0 K.

Respecto de las magnitudes  $B$  y  $B'$ , se obtuvo un buen acuerdo de las predicciones con los valores experimentales encontrados en la literatura. Dado que experimentalmente estas magnitudes dependen fuertemente de la posibilidad de comprimir isotrópicamente a la muestra (McClure, 2009), como también de la porosidad del material sobre el cual se miden y de la temperatura (Manning y Hunter, 1969; Phani y Niyogi, 1987), no es sencillo encontrar un comportamiento sistemático a lo largo de la serie estudiada. Se ha propuesto una relación empírica con la distancia interatómica  $d_{NN}$  del tipo  $B = Cd_{NN}^{-n}$  (Makino y Miyake, 2000). En el caso de las predicciones APW+lo para  $B$  se aprecia en general un comportamiento decreciente con  $d_{NN}$  (particularmente sobre la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ). En la Figura 6.12 se graficó  $B$  vs.  $d_{NN}$ , y se incorporaron también los resultados experimentales, para los cuales se espera que en muestras porosas los valores de  $B$  sean menores a los predichos por el cálculo.

Por último, debe mencionarse que para esta fase se tiene un buen acuerdo general con distintos estudios estructurales *ab initio* reportados recientemente por otros autores (Fabris *et al.*, 2005; Petit *et al.*, 2005; Da Silva, 2007; Ning *et al.*, 2009; Rahm y Skorodumova, 2009; Umemoto y Wentzcovitch, 2011; Alemany *et al.*, 2012; Aliabad *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012).

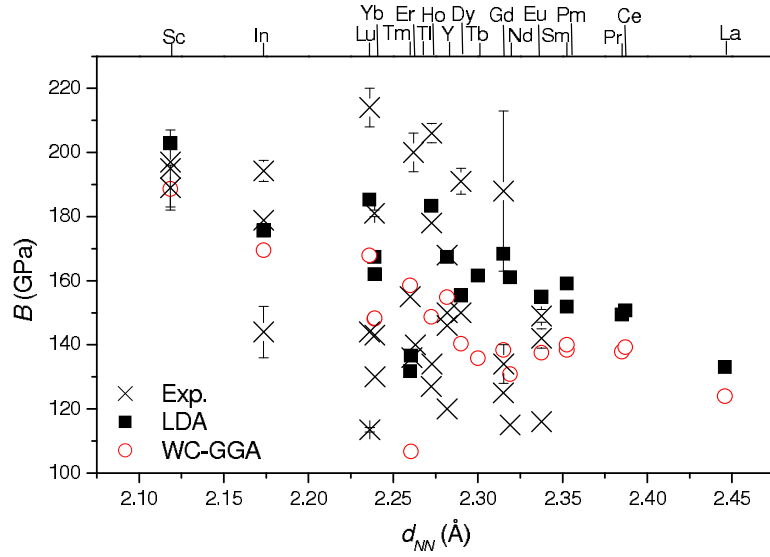
Sistema	Resultado	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Norrestam, 1968)	9.845		
	Exp. (Dole <i>et al.</i> , 1977)		156	
	Exp. (Makino y Miyake, 2000)		197	
	Exp. (Yusa <i>et al.</i> , 2009)		189(7)	4.0
	Exp. (Barzilai <i>et al.</i> , 2011)		195(12)	
	LDA	9.712	202.87	4.30
	WC-GGA	9.810	188.60	4.34
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	10.600(3)		
	Exp. (Manning y Hunter, 1969)		120	
	Exp. (Ünal y Akinc, 1996)		150	
	Exp. (Makino y Miyake, 2000)		168	
	Exp. (McClure, 2009)		146	5.5
	LDA	10.471	167.40	4.78
	WC-GGA	10.560	154.82	4.92
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Marezio, 1966)	10.118		
	Exp. (Liu <i>et al.</i> , 2008)		194(3)	
	Exp. (Yusa <i>et al.</i> , 2008)		144(8)	4
	Exp. (Qi <i>et al.</i> , 2011)		178.87	5.15
	LDA	10.070	175.63	3.18
	WC-GGA	10.169	169.44	3.30
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Wyckoff, 1964b)	11.38		
	LDA	11.21	133.05	4.15
	WC-GGA	11.30	123.93	3.76
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Adachi y Imanaka, 1998)	11.16		
	LDA	10.91	150.73	4.78
	WC-GGA	11.00	139.27	4.74
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	11.147(8)		
	LDA	10.78	149.44	4.45
	WC-GGA	10.88	137.79	4.41
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	11.074(14)		
	LDA	10.69	151.87	4.41
	WC-GGA	10.79	138.29	4.35
Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	10.99(1)		
	LDA	10.62	159.11	4.72
	WC-GGA	10.72	139.98	4.46
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.9085		
	Exp. (Guo <i>et al.</i> , 2008)	10.940	142(3)	4.0
	Exp. (McClure, 2009)		116	4.0
	Exp. (Jiang <i>et al.</i> , 2013b)		149(2)	
	LDA	10.532	154.95	4.26
	WC-GGA	10.653	137.49	4.23
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.8245		
	Exp. (McClure, 2009)		115	5.9
	LDA	10.48	161.05	4.56
	WC-GGA	10.58	130.83	3.86
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.7970		
	Exp. (Lonappan <i>et al.</i> , 2008)		118(21)	13.9(7.7)
	Exp. (Zhang <i>et al.</i> , 2008)		188(25)	
	Exp. (McClure, 2009)		125	4.7
	Exp. (Bai <i>et al.</i> , 2009)		134(6)	
	LDA	10.438	168.39	5.05
	WC-GGA	10.546	138.29	4.22

Tabla 6.2: Comparación de las predicciones APW+lo de  $a_0$ ,  $B$  y  $B'$  con los resultados experimentales. (continúa en la siguiente página).



Sistema	Resultado	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	Exp. (Adachi y Imanaka, 1998)	10.730(1)		
	LDA	10.39	161.57	4.47
	LDA	10.50	135.80	3.48
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	Exp. (Maslen <i>et al.</i> , 1996)	10.6706(7)		
	Exp. (Makino y Miyake, 2000)		150	
	Exp. (Jiang <i>et al.</i> , 2013a)		191(4)	2.8(7)
	LDA	10.341	155.35	4.04
	WC-GGA	10.571	263.91	8.09
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	Exp. (Manning y Hunter, 1969)		127	
	Exp. (Maslen <i>et al.</i> , 1996)	10.606(2)		
	Exp. (Makino y Miyake, 2000)		134	
	Exp. (Lonappan <i>et al.</i> , 2010)		178	4
	Exp. (Jiang <i>et al.</i> , 2011)		206(3)	4.8(4)
	LDA	10.331	183.28	7.44
	WC-GGA	10.438	148.64	4.57
	Exp. (Manning y Hunter, 1969)		155	
	Exp. (Saiki <i>et al.</i> , 1985)	10.550		
	Exp. (Makino y Miyake, 2000)		140	
$\text{Er}_2\text{O}_3$	Exp. (Guo <i>et al.</i> , 2007)		200(6)	8.4
	Exp. (McClure, 2009)		136	5.9
	LDA	10.263	131.72	1.88
	WC-GGA	10.422	158.51	5.62
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	Exp. (Dole <i>et al.</i> , 1977)		143	
	Exp. (Hanic <i>et al.</i> , 1984)	10.485(5)		
	Exp. (Makino y Miyake, 2000)		130	
	Exp. (Sahu <i>et al.</i> , 2012)		155(8)	4
	LDA	10.325	161.95	4.42
	WC-GGA	10.441	148.23	4.61
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	Exp. (Saiki <i>et al.</i> , 1985)	10.4327		
	Exp. (Meyer <i>et al.</i> , 1995)		181(1)	7.3(2)
	LDA	10.286	167.34	5.05
	WC-GGA	10.402	148.10	4.36
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	Exp. (Stecura y Campbell, 1961)	10.3847		
	Exp. (McClure, 2009)		144	6.7
	Exp. (Jiang <i>et al.</i> , 2010b)		214(6)	9(1)
	Exp. (Lin <i>et al.</i> , 2010)		113.5(7)	1.7(3)
	LDA	10.246	185.21	4.70
	WC-GGA	10.351	167.84	4.52
$\text{Tl}_2\text{O}_3$	Exp. (Wyckoff, 1964b)	10.543		
	LDA	10.552	136.59	8.34
	WC-GGA	10.677	106.62	9.09

Tabla 6.2: Comparación de las predicciones APW+lo de  $a_0$ ,  $B$  y  $B'$  con los resultados experimentales. Las predicciones teóricas se obtuvieron del ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan a  $E(V)$  en los sistemas  $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ . Los resultados experimentales corresponden a los trabajos citados. El parámetro de red experimental ( $a_{exp}$ ) fue medido a temperatura ambiente.

Figura 6.12:  $B$  vs.  $d_{NN}$  para la fase C.

#### 6.4. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ en $C$ -RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Luego de mostrar que para la fase C, dependiendo de la aproximación a  $E_{xc}$  utilizada, el método APW+lo puede dar predicciones adecuadas de la estructura de bandas y de las coordenadas internas, como así también de los parámetros estructurales  $a$  y  $B$ , se extendió el estudio al GCE.

En esta Sección se presentarán y analizarán las predicciones para el GCE, estudiando asimismo la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  de los sistemas abordados. Se analizará la variación del GCE con los parámetros estructurales, y luego se lo estudiará sistemáticamente a lo largo de toda la serie  $C$ -RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La comparación de las predicciones obtenidas con los resultados experimentales reportados en la literatura será realizada en una forma global en el próximo Capítulo.

##### 6.4.1. GCE y su variación al refinar la estructura

Dada su sensibilidad ante los cambios en la simetría de la densidad electrónica, el GCE puede variar significativamente al refinar la estructura en los sistemas puros  $C$ -RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En casos como  $C$ -Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las predicciones de GCE no varían al refinar la estructura, lo cual está de acuerdo con que las coordenadas internas de equilibrio predichas por el cálculo no difieren de las experimentales (ver Tabla 6.1). En cambio, en otros sistemas la predicción de los valores de  $V_{zz}$  varía al refinar la estructura.

A modo de ejemplo, en la Figura 6.13 se muestran las predicciones de GCE correspondientes a la aproximación LDA a lo largo de la serie de sesquióxidos  $C$ -Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Debe recordarse que en varios sistemas se utilizaron como punto de partida las coordenadas internas determinadas experimentalmente para un óxido de catión vecino en la tabla periódica (predicciones correspondientes a la celda sin refinar), y a partir de ellas se refinó la estructura. En todos los casos se

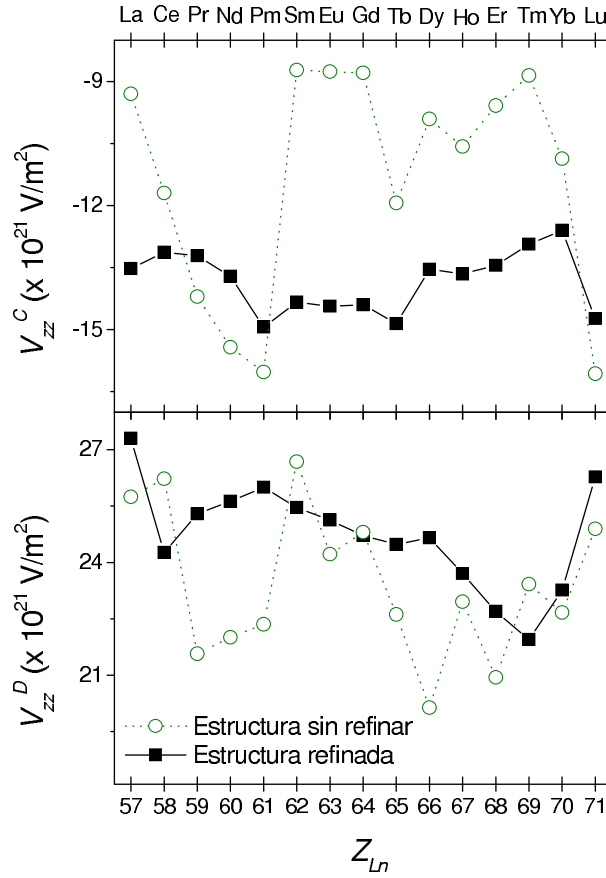


Figura 6.13:  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$  como función de  $Z_{Ln}$  para estructuras sin refinar y refinadas (aproximación LDA).

utilizó el valor  $a_{exp}$  disponible. Recuérdese además que  $\eta = 0$  para el sitio D de la fase bixbyíta. En la Figura 6.13 puede apreciarse que la dependencia de  $V_{zz}$  con  $Z_{Ln}$  resulta menos dispersa cuando se calcula con las posiciones del equilibrio. Dado que no se cuenta con coordenadas internas determinadas experimentalmente en todos los sistemas y a fin de tratar igualitariamente a todos los sistemas tratados, se trabajará de aquí en más con las estructuras refinadas, tanto con la aproximación LDA como con otras.

#### 6.4.2. GCE y su variación con los parámetros de red

A fin de analizar la incidencia del valor del parámetro de red  $a$  en el GCE se estudió en algunos sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$  el cambio en  $V_{zz}$  y  $\eta$  al cambiar  $a$  del valor experimental al del equilibrio (esto es, de  $a_{exp}$  a  $a_0$ , ver Tabla 6.2). A modo de ejemplo en la Tabla 6.3 se muestran las predicciones de GCE correspondientes a los sistemas  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3$  utilizando las aproximaciones LDA y WC-GGA. Se presentan valores de  $V_{zz}$  en los sitios D y C de la estructura ( $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$ , respectivamente) junto con las predicciones de  $\eta$  correspondientes a los sitios C ( $\eta^C$ ).

Como puede apreciarse en la Tabla 6.3, las variaciones en  $V_{zz}$  al cambiar  $a$  son menores al 5 %. Este resultado se repite en las restantes bixbyítas. Nótese que si bien  $a_0$  es menor que  $a_{exp}$ , la magnitud de  $V_{zz}$  en cada sitio catiónico no aumenta necesariamente al disminuir el volumen

Sistema	$a$	Aproximación	Sitio D	Sitio C	
				$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$ $\eta^C$
$C\text{-Sc}_2\text{O}_3$	$a_{exp}$	LDA	4.69	-3.04	0.51
		WC-GGA	4.60	-2.97	0.54
	$a_0$	LDA	4.84	-3.09	0.54
		WC-GGA	4.65	-2.95	0.52
$C\text{-Yb}_2\text{O}_3$	$a_{exp}$	LDA	23.26	-12.60	0.83
		WC-GGA	22.86	-11.64	0.77
	$a_0$	LDA	24.30	-12.53	0.80
		WC-GGA	23.83	-12.11	0.77

Tabla 6.3: Predicciones de GCE en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3$  para los distintos parámetros de red (experimentales o teóricos).  $V_{zz}$  está expresada en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

Sistema	Aproximación	Sitio D	Sitio C		
			$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$ $\eta^C$	Dirección
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	LDA	4.69	-3.04	0.51	[0,1,0.70]
	LSDA	4.69	-3.04	0.51	[0,1,0.70]
	WC-GGA	4.60	-2.97	0.54	[0,1,0.70]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	LDA	12.14	-6.67	0.43	[0,1,0.72]
	LSDA	12.21	-6.71	0.43	[0,1,0.72]
	WC-GGA	11.97	-6.52	0.46	[0,1,0.70]
$\text{In}_2\text{O}_3$	LDA	8.34	-5.45	0.97	[0,1,0.74]
	LSDA	8.30	5.55	0.99	[0,1,0.74]
	WC-GGA	8.48	5.67	0.95	[0,1,0.73]
$\text{Tl}_2\text{O}_3$	LDA	17.06	11.21	1.00	[0,1,0.79]
	LSDA	17.21	11.33	0.96	[0,1,0.78]
	WC-GGA	17.54	11.54	0.92	[0,1,0.77]

Tabla 6.4: Predicciones de GCE en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .  $V_{zz}$  está expresada en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

de la celda, lo que muestra que el refinamiento de la estructura a un dado parámetro  $a$  no da siempre las mismas coordenadas internas para los átomos, o en otras palabras, el cambio en el entorno del catión al variar  $a$  no es isótropo.

A la luz de estos resultados se optó por trabajar con los parámetros  $a_{exp}$ , puesto que se dispone de buena cantidad de determinaciones experimentales para el mismo en el caso de la estructura bixbyíta (ver valores citados en Tabla 6.2) y además se pretende comparar las predicciones APW+lo del GCE con las determinaciones experimentales presentadas en el Capítulo 5, los cuales corresponden en general a temperaturas mayores a 0 K.

### 6.4.3. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ utilizando $a_{exp}$

#### 6.4.3.1. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ en $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Tl}_2\text{O}_3$

En la Tabla 6.4 se resumen las predicciones de GCE obtenidas utilizando las aproximaciones LDA, LSDA y WC-GGA. Recuérdesse que  $\eta^D = 0$ , y la dirección de  $V_{zz}$  para el catión del sitio D es [1,1,1] en todos los casos. Esta dirección corresponde, según la interpretación de la

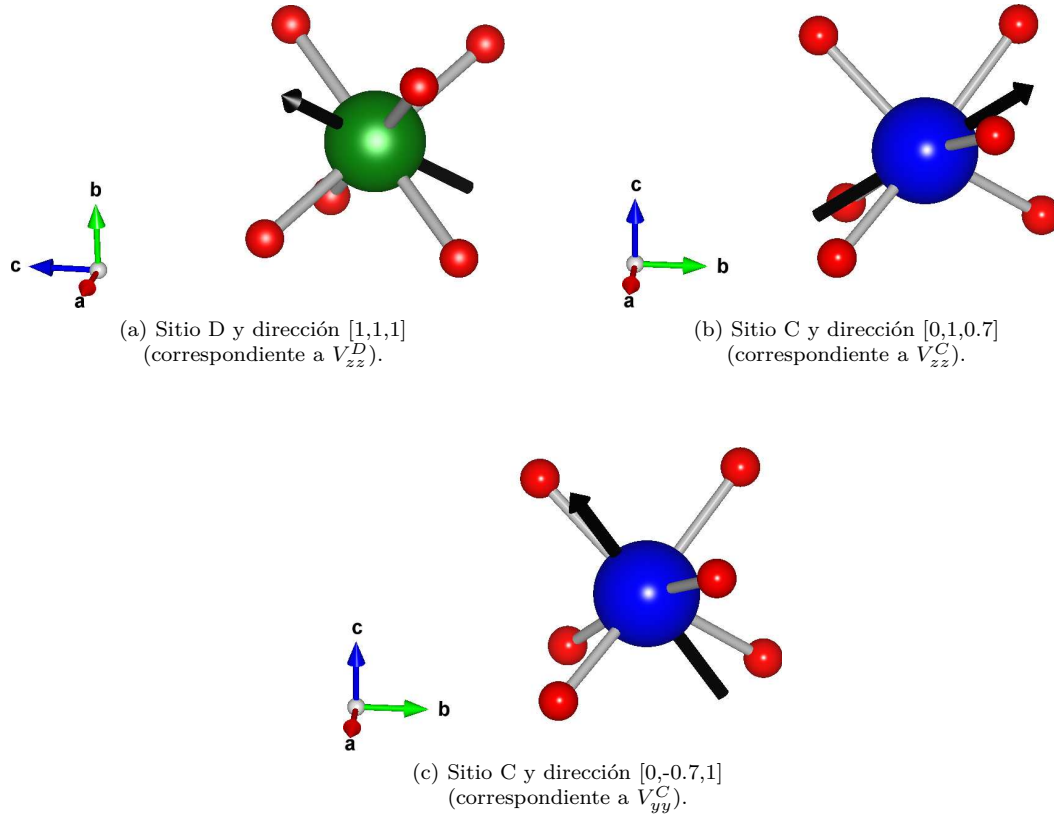


Figura 6.14: Sitios catiónicos de la estructura bixbyíta y direcciones del GCE.

estructura dada en la Sección 2.4, a la diagonal del cubo distorsionado sobre la que faltan los oxígenos primeros vecinos al catión, lo cual se ha representado en la Figura 6.14a. Como puede apreciarse en la Tabla 6.4, en general los valores de GCE no dependen significativamente de la aproximación utilizada para  $E_{xc}$ , lo cual resulta consistente con el hecho que no se registraron cambios estructurales significativos al cambiar esta aproximación (ver Tabla 6.1), y con que no hay polarización de espín.

Para el sitio catiónico C,  $V_{zz}$  se encuentra aproximadamente en la dirección  $[0,1,0.7]$  en todos los casos estudiados (ver Figura 6.14b)<sup>6</sup>. Nótese que en los casos  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , donde  $\eta^C \approx 1$ ,  $|V_{zz}^C|$  y  $|V_{yy}^C|$  son comparables, estando esta última componente orientada en la dirección  $[0,-0.7,1]$  (ver Figura 6.14c).

Las direcciones principales de GCE aquí mencionadas resultarán de particular interés, dado que volverán a repetirse más adelante en otros sistemas con la misma estructura, incluso para los casos dopados, lo cual da cuenta de la fuerte relación del GCE con la simetría del sitio catiónico en que es determinado.

Según se señaló en la Sección 3.2, el GCE puede descomponerse de acuerdo con las simetrías de los diferentes orbitales electrónicos. En la Figura 6.15 se presentan las contribuciones  $p$  y  $d$  a  $V_{zz}$  para ambos sitios catiónicos en estas bixbyítas (llamadas  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{dd}$ , respectivamente),

<sup>6</sup>Las coordenadas usadas para dar la dirección de  $V_{zz}^C$  en la Tabla 6.4 refieren a la representación dada en la Figura 6.14, de acuerdo al entorno de ONNs para el catión allí graficado, no siendo la dirección la misma para cualquier otro catión tipo C de la bixbyíta. En este sentido, la Figura 6.17a puede ayudar a visualizar la disposición de los distintos cationes tipo C y las respectivas direcciones de  $V_{zz}^C$  para un dado plano de la bixbyíta.

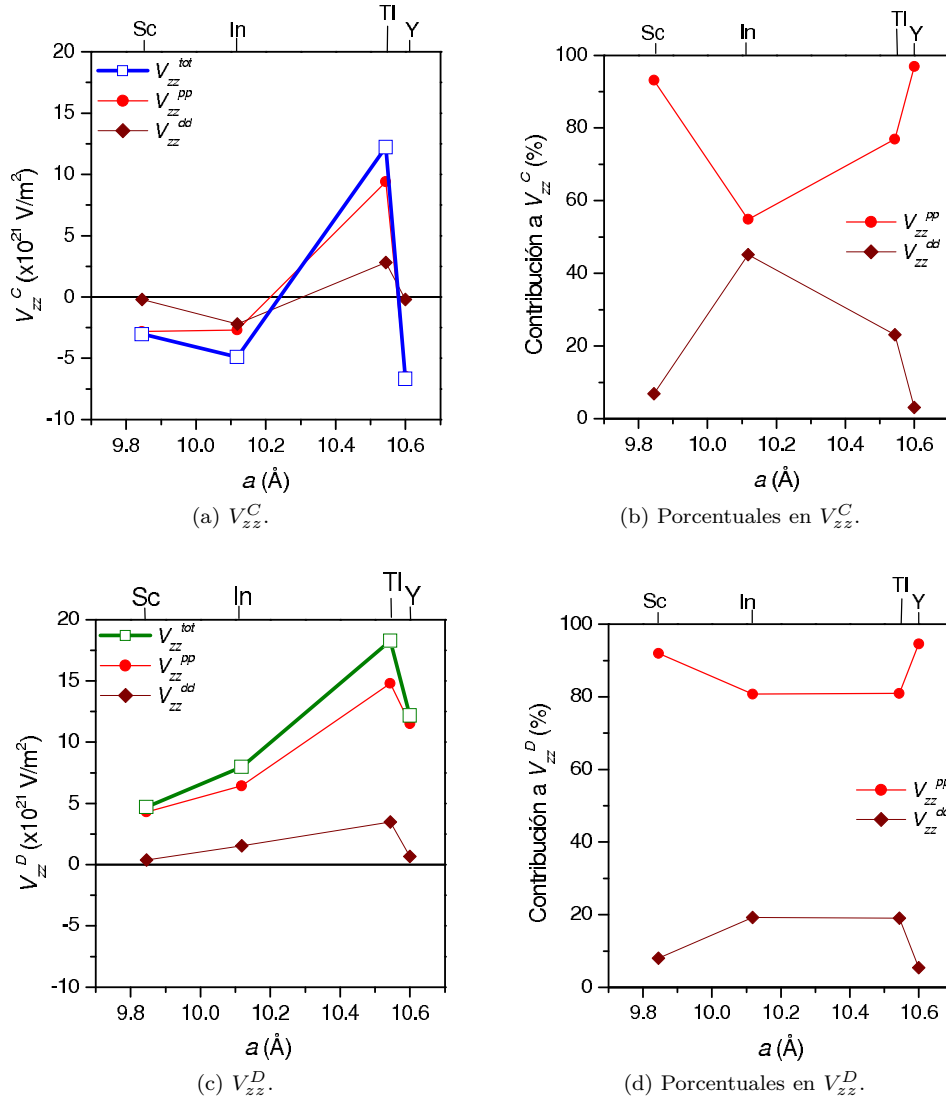
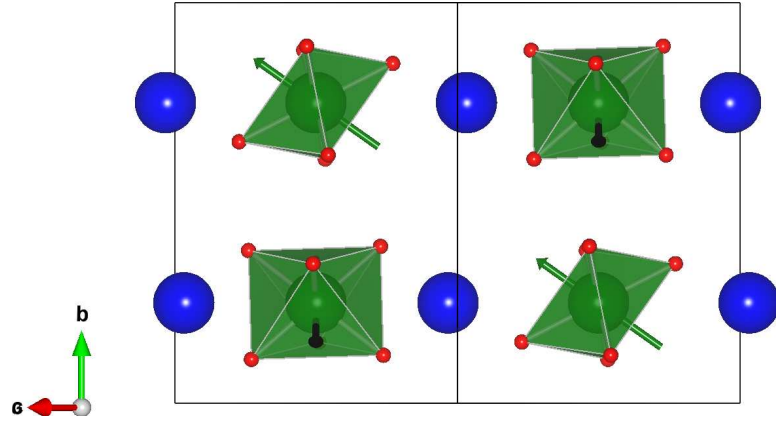


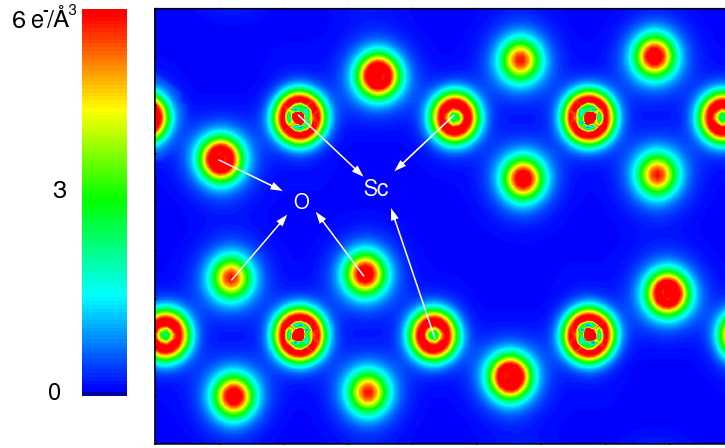
Figura 6.15:  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$  y sus contribuciones como función de  $a$  en  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  según la aproximación LDA.

obtenidas según la aproximación LDA. Otras aproximaciones dan prácticamente los mismos resultados. Las contribuciones de mezcla tipo  $sp$  o  $sd$  pueden despreciarse dado que son menores a  $10^{20} \text{ V/m}^2$ . De acuerdo a estos resultados, el GCE está dominado por los orbitales  $p$  en casi todos los casos, con una contribución menor de los orbitales  $d$ , excepto en el caso de  $V_{zz}^C$  en  $\text{In}_2\text{O}_3$ , donde  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{dd}$  son comparables. Este resultado, según el cual el GCE es dominado por la contribución  $p$ , está de acuerdo con la idea de una función de onda tipo  $p$  con su primer nodo a una menor distancia del núcleo que una función de onda tipo  $d$  (ver Figura 3.2a). De esta manera, un pequeño cambio en la anisotropía de la carga  $p$  produce grandes cambios en  $V_{zz}^{pp}$ .

En los casos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  prácticamente no existe contribución  $V_{zz}^{dd}$ , como es de esperar puesto que  $V_{zz}^{dd}$  refiere a los electrones  $3d$  y  $4d$ , respectivamente, orbitales prácticamente vacíos en estos casos al tratarse con iones  $\text{RE}^{+3}$ . En  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  la situación es diferente. Si



(a) Átomos del plano  $[\bar{1}01]$  y direcciones de  $V_{zz}^D$ . Las esferas grandes y verdes representan sitios catiónicos D, las pequeñas y rojas sitios de oxígenos de su primer esfera de coordinación, y las grandes y azules sitios C. A fin de mostrar la coordinación de cada Sc del tipo D se muestran también ONNs que se encuentran fuera del plano. Las flechas indican la dirección de  $V_{zz}^D$ , siendo las flechas verdes las que se encuentran en el plano  $[\bar{1}01]$ .

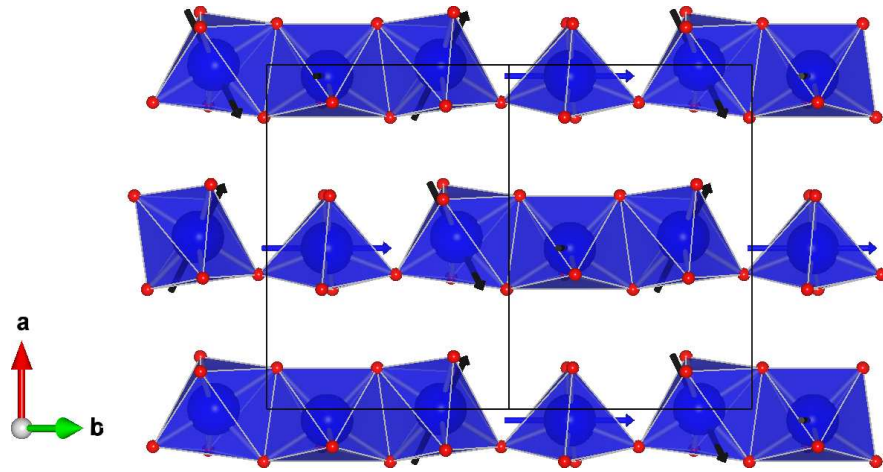


(b) Proyección de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el plano  $[\bar{1}01]$ .

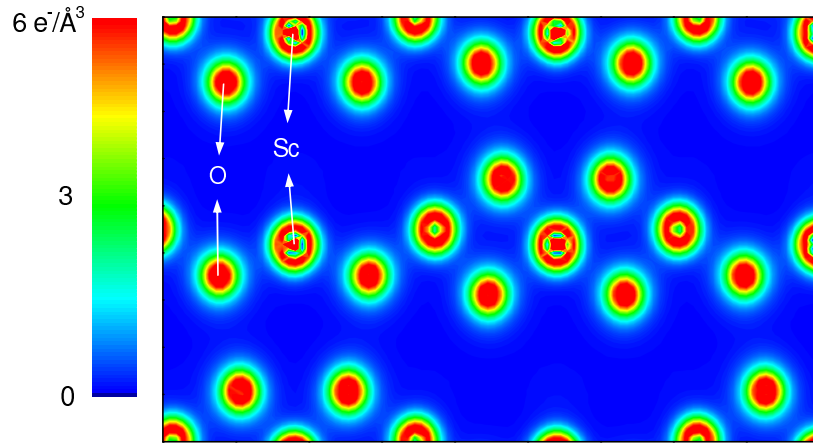
Figura 6.16:  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ : átomos del plano  $[\bar{1}01]$  y proyección de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el mismo.

bien puede considerarse que los estados  $p$  y  $d$  tratados como estados de valencia en cada caso mayoritariamente corresponden a energías profundas (por debajo de los -10 eV según las PDOS de las Figuras 6.3 y 6.4), son los estados de tipo  $p$  y  $d$  presentes en la banda de valencia los que contribuyen significativamente en la magnitud de  $V_{zz}$ . Esta contribución de valencia a  $V_{zz}$  es la mayoritaria, siendo la contribución de la red (aquella debida a las regiones del cristal distantes al núcleo de interés) despreciable. Un análisis detallado de este fenómeno para el caso  $\text{In}_2\text{O}_3$  es presentado en la Sección E.1 del Apéndice E. De esta manera, los estados energéticamente más profundos no contribuyen al GCE, y pueden ser tratados como estados de *core*, lo cual significa asumir que la contribución no esférica de los mismos al GCE es nula.

En las Figuras 6.16 y 6.17 se ilustra la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  proyectada sobre los planos  $[\bar{1}01]$  y  $[0\bar{4}4]$  del espacio directo, eligiendo estos planos en particular debido a que en ellos se encuentran las direcciones de  $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$ , respectivamente (en forma aproximada para el caso  $V_{zz}^C$ ). Nótese que no para todos los cationes la dirección de  $V_{zz}$  se encuentra en el plano elegido (se han indicado



(a) Átomos del plano  $[0\bar{4}4]$  y direcciones de  $V_{zz}^C$ . Las esferas grandes y azules representan sitios catiónicos C y las pequeñas y rojas sitios de oxígenos de su primera esfera de coordinación. A fin de mostrar la coordinación de cada Sc del tipo C se muestran también ONNs que se encuentran fuera del plano. Las flechas indican la dirección de  $V_{zz}^C$ , siendo las flechas azules las que se encuentran en el plano  $[0\bar{4}4]$ .



(b) Proyección de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el plano  $[0\bar{4}4]$ .

Figura 6.17:  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ : átomos del plano  $[0\bar{4}4]$  y proyección de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el mismo.

con flechas negras las direcciones fuera del plano). Tomando como ejemplo el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  se aprecia con estas proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  el carácter fuertemente iónico de los compuestos estudiados. En este sentido, la carga se encuentra prácticamente en las regiones atómicas definidas por  $R_{MT}$ , mientras que en las regiones intersticiales (entre cationes y ONN) se tiene una densidad de aproximadamente  $0.5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Este resultado ya ha sido mostrado a través de las PDOS de la Figura 6.3a, según las cuales en las esferas atómicas Sc hay unos  $8 \text{ e}^-$  de valencia (de acuerdo con la configuración  $3s^2 3p^6$ ) y en las esferas atómicas O hay unos  $6 \text{ e}^-$  de valencia ( $2s^2 2p^4$ ). Dado que, como se indicó, las contribuciones mayoritarias a  $V_{zz}$  son debidas a estados de la banda de valencia, en la Figura 6.18 se ilustró la distribución  $\rho(\mathbf{r})$  correspondiente a las energías de esta banda ( $\rho^{val}(\mathbf{r})$ ), proyectada sobre los mismos planos anteriores. En estos casos puede apreciarse cómo se localiza la carga sobre los ONN en forma mayoritaria, con una muy pequeña participación de los cationes, como así también se ve cualitativamente cómo se orienta de distinta forma la distribución electrónica de valencia según la geometría de cada sitio catiónico.



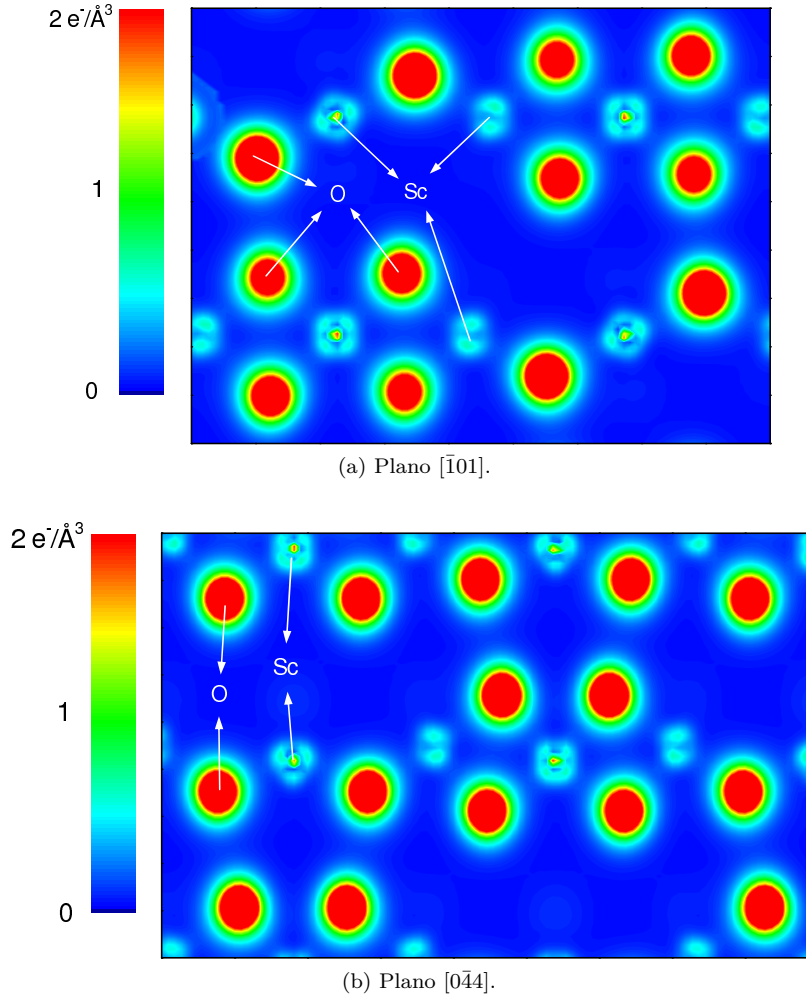


Figura 6.18: Proyecciones de  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ .

Por último, debe señalarse que en los casos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$  se dispone de determinaciones experimentales de GCE (ya presentadas en el Capítulo 5). Para  $\text{Sc}_2\text{O}_3$   $|V_{zz}^C| = 2.9(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $|V_{zz}^D| = 4.4(2) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Para  $\text{In}_2\text{O}_3$   $|V_{zz}^C| = 6.51 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $|V_{zz}^D| = 9.35 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Conociendo estos valores se encuentra que las predicciones teóricas APW+lo correspondientes obtenidas en este trabajo se encuentran en muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Un análisis más global del acuerdo entre teoría y experimentos para el GCE será abordado en el próximo Capítulo.

#### 6.4.3.2. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$

El análisis del GCE y  $\rho(\mathbf{r})$  en los sistemas  $C\text{-RE}_2\text{O}_3$  se completó con la serie de los sesquióxidos  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ .

En la Sección 6.2.2 se dio cuenta que para los sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$  se requiere incorporar el parámetro  $U$  sobre los orbitales  $\text{Ln-}4f$  a fin de describir adecuadamente la DOS. A fin de mostrar el impacto del valor de  $U$  sobre el GCE, en la Figura 6.19 se ejemplifica cómo varía  $V_{zz}^D$ ,  $V_{zz}^C$  y  $\eta^C$  con  $U$  para algunos sistemas representativos de la serie de sesquióxidos lantánidos.

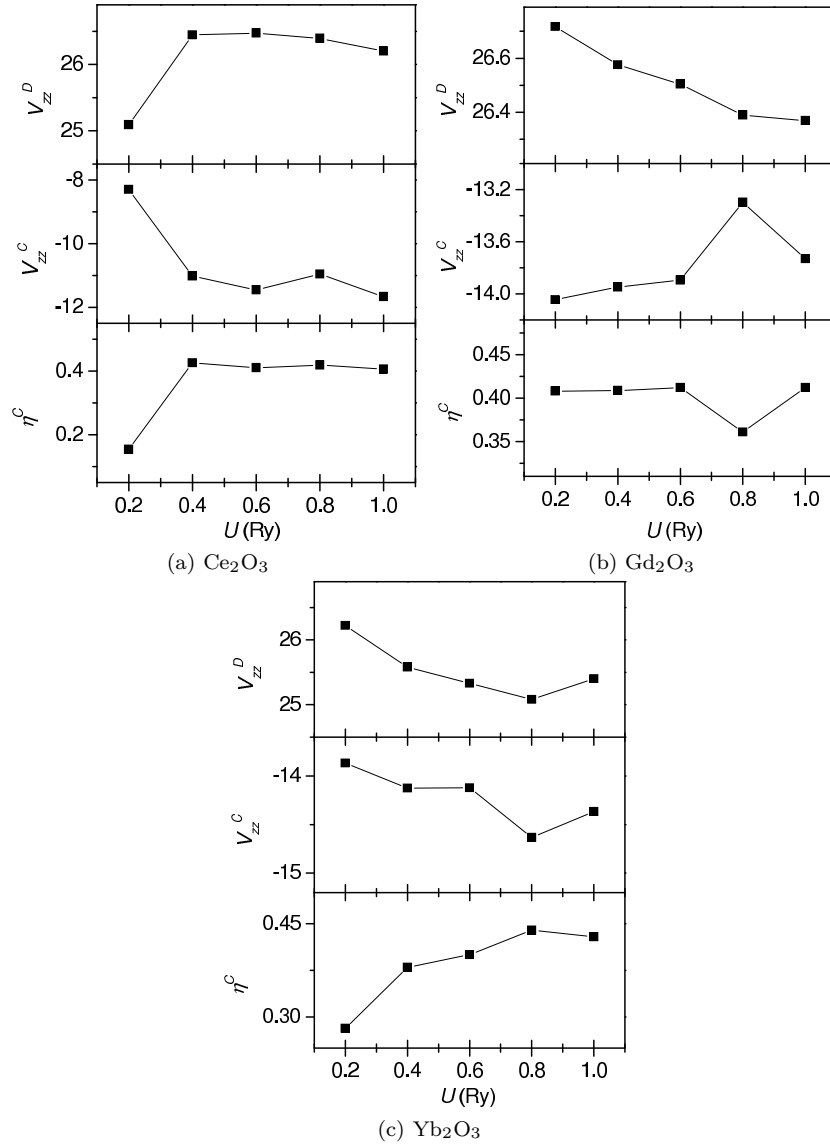


Figura 6.19: Predicciones del GCE obtenidas con la aproximación LSDA+ $U$  para distintos valores de  $U$  en los sistemas  $C$ -Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $V_{zz}$  está expresado en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

Como puede apreciarse en esta figura, para valores de  $U$  superiores a 0.4 Ry, los parámetros hiperfinos no varían significativamente. Es por ello que, al igual que al estudiar las DOS, se escogió el valor  $U = 0.8$  Ry.

En la Tabla 6.5 se muestran las predicciones de GCE para estos sistemas puros, obtenidas utilizando el valor  $a_{exp}$  y las distintas aproximaciones para  $E_{xc}$ . Esta tabla se complementa con la Figura 6.20, donde se muestran los valores de  $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$  como función del número atómico del catión  $Z_{Ln}$  según cada aproximación.

En los extremos de la serie (Ln= La y Lu) el valor de  $V_{zz}$  es aproximadamente independiente de la aproximación a  $E_{xc}$  usada. Para el resto de los sistemas las predicciones para  $V_{zz}$  dependen de la aproximación utilizada, siendo las series calculadas con LDA las que presentan

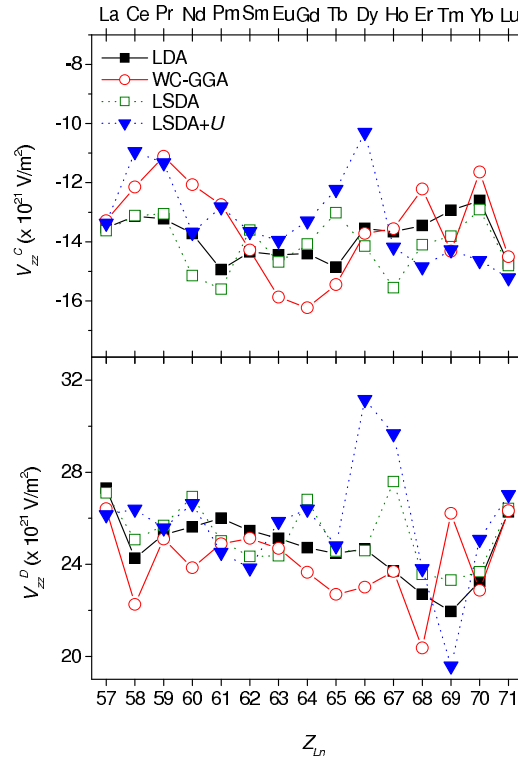


Figura 6.20: Predicciones para  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$  como función de  $Z_{Ln}$  en los sitios catiónicos de los sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , obtenidas implementando distintas aproximaciones en  $E_{xc}$ .

menos fluctuaciones ante un cambio de catión. Se observa que, en general, las distintas aproximaciones predicen que los valores de  $V_{zz}^D$ ,  $V_{zz}^C$  y  $\eta$  son similares, independientemente del catión Ln considerado, siendo la aproximación LSDA+U la que predice los resultados más dispersos para estos parámetros hiperfinos. De esta manera las mayores diferencias entre la aproximación LSDA+U y las restantes se encuentran para los sistemas  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (ver Figura 6.20). Con todas las aproximaciones usadas la dirección de  $V_{zz}^C$  es prácticamente la misma, y coincide con la encontrada en los casos anteriores ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , para los cuales es  $[0,1,0.7]$ , ver Figura 6.14b). Para  $V_{zz}^D$  la dirección es  $[1,1,1]$ . En todos los casos, y al igual que en los sistemas  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  anteriormente analizados,  $|V_{zz}^D/V_{zz}^C| \approx 1.8$ , como podría esperarse de acuerdo con la simetría de los sitios catiónicos (Pasquevich *et al.*, 1994).

Cabe destacar que en este estudio sistemático se ha analizado el GCE al variar simultáneamente el catión del óxido, su parámetro de red  $a$  y las coordenadas internas, obteniéndose en buena medida los mismos valores de  $V_{zz}$  en cada sitio de catión a lo largo de toda la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . A fin de analizar cómo incide en  $V_{zz}$  solamente el catión de la red se realizó una serie de cálculos manteniendo la estructura fija en una común para todos los sesquióxidos, variando únicamente  $Z_{Ln}$ . Los resultados de este estudio se encuentran en la Sección E.2 del Apéndice E. En tal caso se obtuvo que  $V_{zz}$  vs  $Z_{Ln}$  es levemente decreciente para ambos sitios catiónicos, de lo que se deduce que la contracción lantánida (disminución de  $a$  al aumentar  $Z_{Ln}$  en  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) contrarresta este efecto de disminución, de forma tal que  $V_{zz}$  se mantiene aproximadamente constante, como se ha mostrado en la Figura 6.20.

Sistema	Aproximación	Sitio D	Sitio C		
		$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	27.30	-13.53	0.43	[0,1,0.76]
	LSDA	27.11	-13.62	0.41	[0,1,0.76]
	LSDA+ <i>U</i>	26.15	-13.37	0.47	[0,1,0.77]
	WC-GGA	26.41	-13.29	0.44	[0,1,0.76]
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	24.25	-13.14	0.73	[0,1,0.85]
	LSDA	25.07	-13.12	0.60	[0,1,0.82]
	LSDA+ <i>U</i>	26.39	-10.96	0.42	[0,1,0.68]
	WC-GGA	22.26	-12.15	0.77	[0,1,0.82]
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	25.29	-13.22	0.51	[0,1,0.81]
	LSDA	25.68	-13.06	0.46	[0,1,0.76]
	LSDA+ <i>U</i>	25.57	-11.33	0.55	[0,1,0.76]
	WC-GGA	25.10	-11.11	0.19	[0,1,0.70]
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	25.63	-13.72	0.44	[0,1,0.79]
	LSDA	26.94	-15.14	0.48	[0,1,0.77]
	LSDA+ <i>U</i>	26.64	-13.68	0.45	[0,1,0.77]
	WC-GGA	23.85	-12.07	0.57	[0,1,0.76]
Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	26.00	-14.94	0.51	[0,1,0.80]
	LSDA	25.00	-15.60	0.62	[0,1,0.77]
	LSDA+ <i>U</i>	24.51	-12.82	0.38	[0,1,0.67]
	WC-GGA	24.89	-12.74	0.50	[0,1,0.73]
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	25.46	-14.34	0.45	[0,1,0.76]
	LSDA	24.34	-13.60	0.55	[0,1,0.73]
	LSDA+ <i>U</i>	23.84	-13.65	0.65	[0,1,0.76]
	WC-GGA	25.13	-14.28	0.43	[0,1,0.74]
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	25.13	-14.44	0.53	[0,1,0.75]
	LSDA	24.37	-14.68	0.60	[0,1,0.71]
	LSDA+ <i>U</i>	25.86	-13.95	0.40	[0,1,0.72]
	WC-GGA	24.69	-15.87	0.32	[0,1,0.75]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	24.72	-14.40	0.52	[0,1,0.74]
	LSDA	26.81	-14.08	0.40	[0,1,0.72]
	LSDA+ <i>U</i>	26.39	-13.30	0.36	[0,1,0.70]
	WC-GGA	23.65	-16.23	0.48	[0,1,0.74]
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	24.48	-14.86	0.51	[0,1,0.75]
	LSDA	24.57	-13.02	0.40	[0,1,0.73]
	LSDA+ <i>U</i>	24.80	-12.23	0.31	[0,1,0.74]
	WC-GGA	22.69	-15.45	0.50	[0,1,0.73]
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	24.66	-13.55	0.48	[0,1,0.72]
	LSDA	24.60	-14.14	0.38	[0,1,0.73]
	LSDA+ <i>U</i>	31.16	-10.30	0.85	[0,1,0.96]
	WC-GGA	23.00	-13.72	0.41	[0,1,0.70]
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	23.71	-13.66	0.59	[0,1,0.70]
	LSDA	27.59	-15.55	0.49	[0,1,0.78]
	LSDA+ <i>U</i>	29.67	-14.18	0.48	[0,1,0.72]
	WC-GGA	23.68	-13.56	0.55	[0,1,0.70]
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	22.70	-13.45	0.65	[0,1,0.70]
	LSDA	23.56	-14.09	0.56	[0,1,0.70]
	LSDA+ <i>U</i>	23.81	-14.85	0.39	[0,1,0.69]
	WC-GGA	20.36	-12.22	0.69	[0,1,0.66]
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	21.95	-12.94	0.73	[0,1,0.68]
	LSDA	23.31	-13.81	0.71	[0,1,0.71]
	LSDA+ <i>U</i>	19.58	-14.27	0.80	[0,1,0.72]
	WC-GGA	26.21	-14.32	0.88	[0,1,0.70]

Tabla 6.5: Predicciones del GCE en C-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (continúa en la siguiente página).

Sistema	Aproximación	Sitio D	Sitio C		
		$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	23.26	-12.60	0.83	[0,1,0.62]
	LSDA	23.67	-12.91	0.60	[0,1,0.66]
	LSDA+ $U$	25.08	-14.63	0.44	[0,1,0.69]
	WC-GGA	22.86	-11.64	0.77	[0,1,0.57]
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	26.28	-14.74	0.41	[0,1,0.70]
	LSDA	26.43	-14.81	0.45	[0,1,0.70]
	LSDA+ $U$	27.02	-15.22	0.50	[0,1,0.70]
	WC-GGA	26.32	-14.50	0.48	[0,1,0.68]

Tabla 6.5: Predicciones del GCE en  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ .  $V_{zz}$  está expresada en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

Respecto de las contribuciones a  $V_{zz}$ , en las Figuras 6.21 y 6.22 se resumen las contribuciones principales  $5p$  y  $4f$  obtenidas mediante las aproximaciones LDA y LSDA+ $U$ , respectivamente. En estos casos la contribución  $V_{zz}^{pp}$  es dominante, seguida por  $V_{zz}^{ff}$ , que en general contribuye en menos de un 20 %. La contribución  $V_{zz}^{dd}$  en estos sistemas resulta minoritaria, mientras que las contribuciones de mezcla del tipo  $sp$  o  $pf$  son despreciables. Debe destacarse que en estos sistemas se tiene una contribución  $V_{zz}^{pp}$  dominante, a pesar de tratarse de niveles mayoritariamente profundos en la DOS (en -20 eV, ver Sección E.1), al igual que en las bixbyitas donde el catión no es un lantánido. Dada esta localización de la banda  $5p$  podría suponerse que estos orbitales son esféricamente simétricos, sin contribuir a  $V_{zz}$ . Sin embargo, existe una pequeña carga de tipo Ln- $5p$  correspondiente a la banda de valencia que contribuye significativamente a  $V_{zz}$ . De esta manera, la anisotropía existente en la región cercana al núcleo dada por  $\rho_{20}^{pp}$ , amplificada por el factor  $1/r^3$ , prácticamente da la totalidad de  $V_{zz}$  (ver ecuación 3.8).

En la Figura 6.21 se aprecia que con la aproximación LDA las contribuciones  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{ff}$  tienen signos opuestos y sus magnitudes disminuyen monótonamente al aumentar  $a$ , teniéndose una contribución  $V_{zz}^{ff}$  nula en los casos Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de capa  $4f$  llena y vacía, respectivamente). De esta manera  $V_{zz}$  se mantiene prácticamente constante a lo largo de la serie Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al aplicar la corrección dada por  $U$  la sistemática cambia (Figura 6.22), abandonando el comportamiento monótono, y en algunos casos  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{ff}$  tienen magnitudes comparables (como en Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sin embargo, dado que en general las contribuciones son opuestas, en los casos en que  $V_{zz}^{pp}$  aumenta respecto del caso LDA,  $V_{zz}^{ff}$  disminuye de forma tal que compensa el posible efecto sobre  $V_{zz}$ , obteniéndose entonces con LSDA+ $U$  una sistemática para el GCE similar a la del caso LDA.

Respecto de las densidades  $\rho(\mathbf{r})$  obtenidas en estos sistemas, con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$  se tienen resultados similares a los obtenidos en Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que los resultados graficados en la Figura 6.17 cualitativamente son representativos también de las  $\rho(\mathbf{r})$  obtenidas en Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las diferencias más importantes con la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  correspondiente al sistema Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deben a la presencia de los electrones  $4f$  en las esferas de los átomos Ln, cuya localización depende del parámetro  $U$ , encontrándose más localizados cuanto mayor sea el mismo<sup>7</sup>.

<sup>7</sup>Un análisis detallado de  $\rho(\mathbf{r})$  como función del valor de  $U$  para el caso de la fase A es presentado en el Apéndice E, Sección E.3.

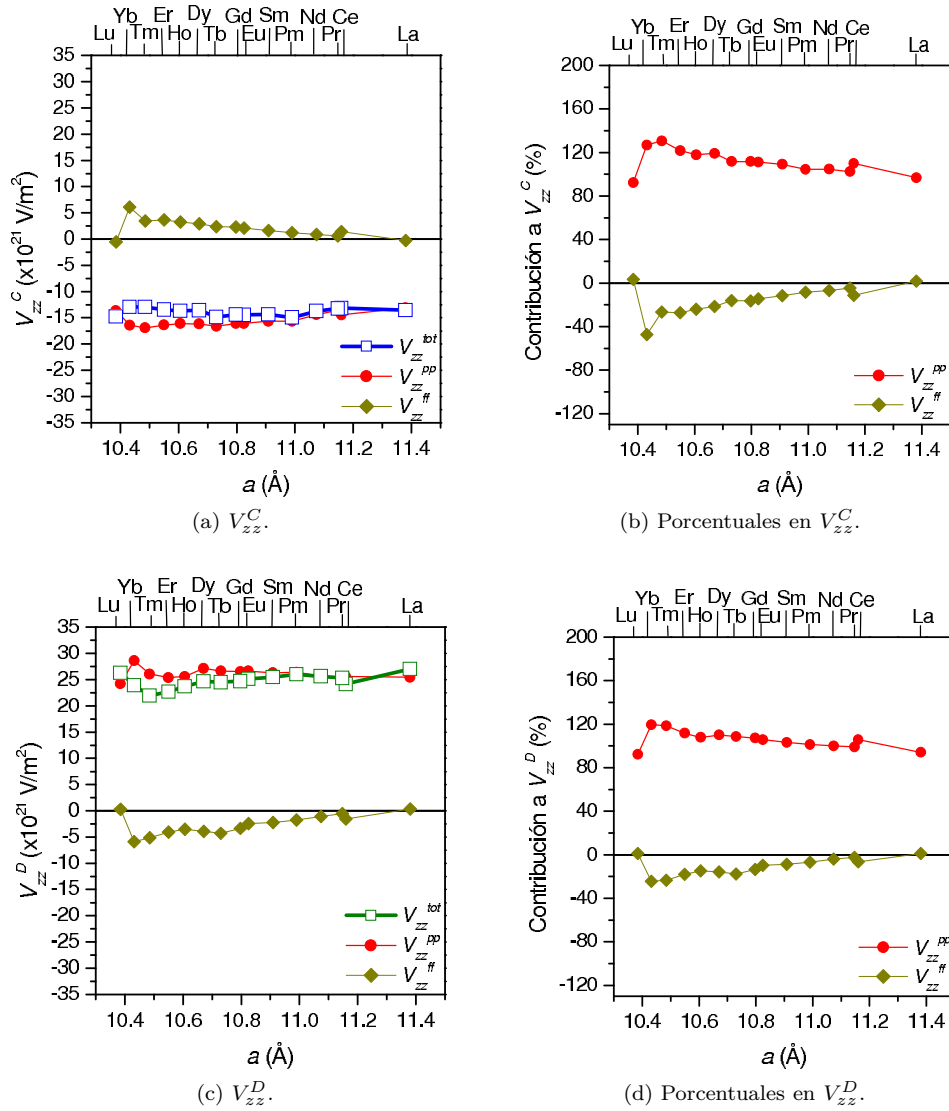


Figura 6.21:  $V_{zz}^C$ ,  $V_{zz}^D$  y sus contribuciones como función de  $a$  en  $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$  según aproximación LDA.

Por último debe señalarse que también se estudió el efecto del acoplamiento espín-órbita (SOC) en los sitios catiónicos de estos sistemas, sin registrar cambios significativos en las estructuras de bandas ni en los valores de GCE. En los casos analizados, SOC produce pequeños desdoblamientos en los niveles electrónicos para algunas regiones de la zona de Brillouin (menores a 0.3 eV), sin afectar en forma apreciable los valores de  $V_{zz}$  y  $\eta$  (cambios menores al 10 % en  $V_{zz}$ )<sup>8</sup>.

## 6.5. Transición de fase $\text{C} \rightarrow \text{A}$

El mecanismo de optimización geométrica utilizado con los sesquióxidos de estructura bixbyíta se extendió para el caso de la fase hexagonal, a fin de estudiar la transición de fase  $\text{C} \rightarrow \text{A}$ .

<sup>8</sup>Un ejemplo de estos efectos puede encontrarse en la Sección E.4 del Apéndice E.

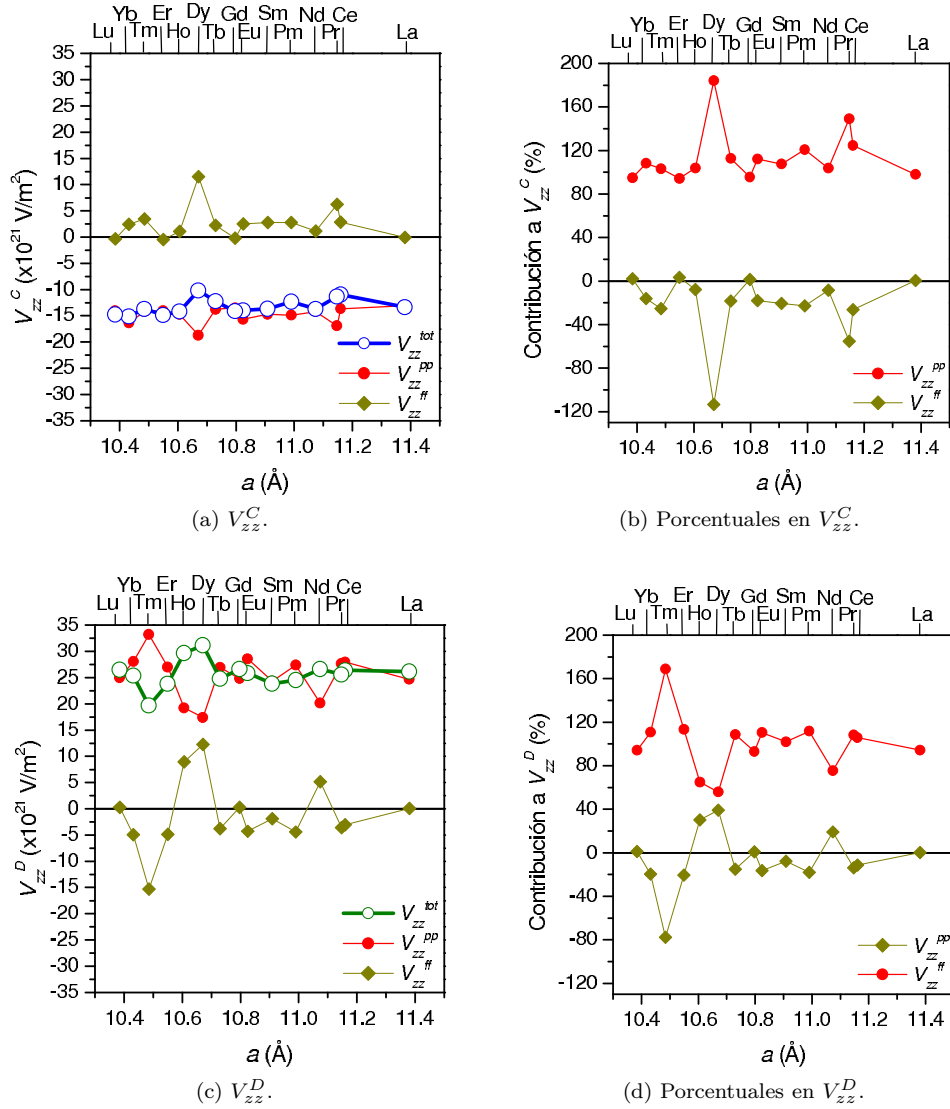


Figura 6.22:  $V_{zz}^C$ ,  $V_{zz}^D$  y sus contribuciones como función de  $a$  en  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$  según aproximación LSDA+U.

Debe destacarse en este punto que para la fase A la determinación de los parámetros estructurales del equilibrio resulta un ejercicio teórico, ya que para la mayoría de las tierras raras RE el sesquióxido  $\text{RE}_2\text{O}_3$  no forma la fase A en condiciones normales (Eyring, 1979). Es por esta razón que experimentalmente han sido determinadas las coordenadas internas  $u$  y  $v$  sólo en el caso  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  (Wyckoff, 1964b).

El estudio de primeros principios de las propiedades estructurales de las fases C y A permite determinar la presión de transición  $P_{tran}$ , necesaria para la compresión C→A. De acuerdo con el diagrama de fases de la Figura 2.1, la transición A-C no es directa, teniéndose a la fase B como fase intermedia en la práctica (Adachi y Imanaka, 1998; Zinkevich, 2007; Halevy *et al.*, 2010). Sin embargo, en algunos experimentos se ha logrado inducir por *shock* la transición C→A (Atou *et al.*, 1990, 1992). Recientemente varios autores han reportado resultados experimentales para  $P_{tran}$ , lo cual muestra que es posible la transición directa C→A por compresión para

algunos de los compuestos Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dilawar *et al.*, 2008; Lonappan *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; McClure, 2009; Lonappan *et al.*, 2010; Sharma *et al.*, 2011).

Habiendo comprobado la capacidad predictiva del método APW+lo, resulta de interés analizar la transición C→A para estos sistemas. Para ello, en esta Sección se estudiará primeramente la fase A, repitiendo el análisis de las propiedades estructurales presentado para el caso de la estructura bixbyíta, para luego analizar las predicciones correspondientes a  $P_{tran}$ . Debe señalarse que este estudio resulta muy accesible teóricamente, dado para la estructura hexagonal se trata con sistemas de 5 átomos por celda unidad (ver Capítulo 2).

### 6.5.1. Parámetros estructurales y $E(V)$ en A-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al igual que en el caso de la estructura bixbyíta (ver Sección 6.3.2) se analizó para la fase A la variación de la energía  $E$  con el volumen  $V$  de la celda unidad sobre toda la serie de sesquióxidos RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dado que para esta fase se cuenta con coordenadas internas  $u$  y  $v$  determinadas experimentalmente solo en el caso A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previo al estudio de  $E(V)$  se refinó la estructura de cada sistema A-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fin de obtener predicciones para  $u$  y  $v$  en cada caso. Para ello se usaron los parámetros de red experimentales  $a_{exp}$  y  $c_{exp}$  reportados por distintos autores<sup>9</sup>. Al igual que en los sistemas C-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se siguió el esquema de amortiguamiento newtoniano, de forma tal que las fuerzas sobre los iones no superaran un valor de tolerancia de 0.025 eV/Å. Para evitar solapamientos entre las regiones atómicas del método APW+lo durante el amortiguamiento se trabajó con radios de *muffin tin*  $R_{MT}$  5 % menores al máximo posible de acuerdo con la estructura (esto es, 5 % menor a  $d_{NN}/2$ ).

Las coordenadas internas  $u$  y  $v$  producto de la refinación de la estructura no difieren significativamente de las iniciales (las variaciones son menores al 5 %). Una vez refinada la estructura se determinó la energía  $E$  del sistema para diferentes volúmenes  $V$ , partiendo de los valores experimentales y analizando variaciones en  $V$  de hasta 10 %. Se asumió constante el cociente  $c/a$  e igual a su valor experimental a fin de determinar los parámetros de equilibrio  $c_0$  y  $a_0$  que minimizan la energía.

Del ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan a  $E(V)$  se obtuvieron los valores del equilibrio  $V_0$  y  $E_0$ , el módulo de compresibilidad  $B$  y su derivada  $B'$ . A partir del volumen  $V_0$  se determinaron en cada caso los parámetros del equilibrio  $a_0$  y  $c_0$ . A modo de ejemplo en la Figura 6.23 se graficaron las curvas  $E(V)$  para A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenidas usando las aproximaciones LDA y WC-GGA. Las predicciones correspondientes a  $a_0$ ,  $c_0$ ,  $B$  y su derivada  $B'$  se presentan en la Tabla 6.6, junto con los correspondientes a los restantes sistemas A-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los valores experimentales encontrados en la literatura.

Como se aprecia en la Tabla 6.6 existe un muy buen acuerdo general entre las predicciones teóricas y las determinaciones experimentales. Las diferencias existentes entre ellas están de

<sup>9</sup>En los casos en que para el sistema A-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se dispone de valores  $a_{exp}$  y  $c_{exp}$  se utilizaron los correspondientes al sesquióxido cuyo catión tiene el número atómico  $Z$  más cercano al del catión del óxido que se pretendía estudiar.



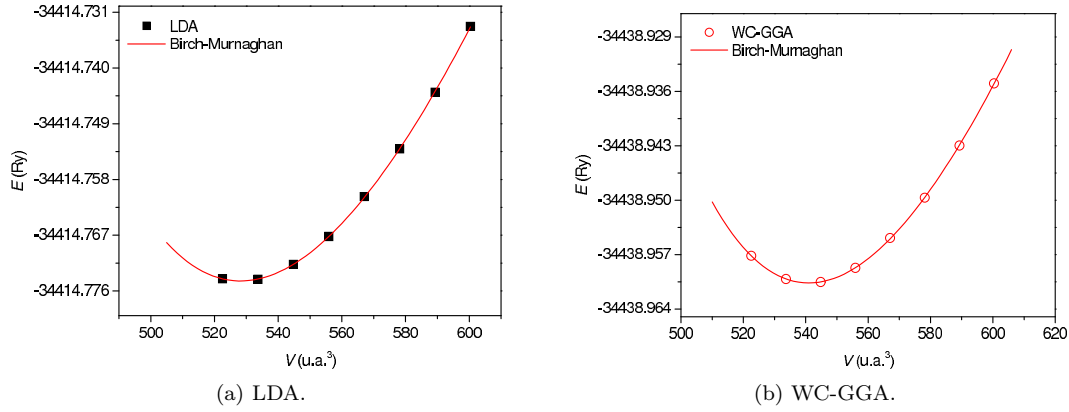


Figura 6.23:  $E(V)$  en el sistema  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ . Los puntos corresponden a predicciones APW+lo, mientras que las curvas provienen del ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan.

acuerdo con la capacidad del método de primeros principios (Haas *et al.*, 2009). Debe señalarse además que los parámetros de red experimentales  $a_{exp}$  y  $c_{exp}$  son determinados a temperatura ambiente y, en general, a presiones mayores a la atmosférica. Dentro del conjunto de sistemas  $A\text{-RE}_2\text{O}_3$  estudiados se encontró que para la serie de sesquióxidos lantánidos se predice la “contracción lantánida”. Al igual que en las bixbyitas, la aproximación WC-GGA predice valores  $V_0$  mayores a los obtenidos según LDA, y más cercanos a los experimentales a temperatura ambiente. La diferencia máxima entre  $V_{exp}$  y  $V_0$  se alcanza en el caso  $A\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , siendo ésta del 10 %.

Respecto del modulo de compresibilidad  $B$ , el método APW+lo predice valores en torno a 175 GPa, lo cual se encuentra dentro del rango experimental.

Por último, debe mencionarse que el estudio estructural realizado se encuentra en muy buen acuerdo con otros estudios *ab initio* encontrados en la literatura reciente, los cuales han sido determinados utilizando diversas implementaciones de la DFT (Verdozzi *et al.*, 1998; Mikami y Nakamura, 2006; Andersson *et al.*, 2007; Da Silva, 2007; Wu *et al.*, 2007; Rahm y Skorodumova, 2009; Xu *et al.*, 2011; , 2012).

Sistema	Resultado	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.369	5.241	189.14	3.10
	WC-GGA	3.414	5.310	188.42	3.50
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (McClure, 2009)	3.614	5.621	176	5.1
	LDA	3.627	5.642	183.97	4.26
	WC-GGA	3.660	5.692	171.73	4.16
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.522	5.478	183.39	3.28
	WC-GGA	3.558	5.53	176.57	3.28 4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Wyckoff, 1964b)	3.9373	6.1299		
	Exp. (McClure, 2009)	3.9340	6.1360	113	6.0
	LDA	3.871	6.026	162.07	5.61
	WC-GGA	3.902	6.075	149.28	6.34
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Wyckoff, 1964b)	3.888	6.069		
	LDA	3.760	5.869	163.49	3.78
	WC-GGA	3.793	5.921	154.93	3.85
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Wyckoff, 1964b)	3.851	5.996		
	LDA	3.719	5.790	190.97	5.51
	WC-GGA	3.750	5.839	174.64	5.79
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Wyckoff, 1964b)	3.831	5.991		
	Exp. (Pandey <i>et al.</i> , 2012)			135.6	
	LDA	3.679	5.754	192.17	5.37
	WC-GGA	3.713	5.806	177.96	5.88
Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.657	5.719	194.61	5.00
	WC-GGA	3.689	5.769	180.55	5.79
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Guo <i>et al.</i> , 2008)	3.756	5.901	224(23)	1.5(7)
	Exp. (McClure, 2009)	3.825	5.564	130	6.9
	Exp. (Jiang <i>et al.</i> , 2013b)			155(5)	
	LDA	3.719	5.410	184.12	4.24
	WC-GGA	3.756	5.463	167.64	6.98
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (McClure, 2009)			134	4.1
	LDA	3.703	5.386	203.50	6.37
	WC-GGA	3.739	5.439	171.51	5.61
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Lonappan <i>et al.</i> , 2008)	3.741	5.709	142(14)	6(4)
	Exp. (Bai <i>et al.</i> , 2009)			174(11)	
	Exp. (McClure, 2009)	3.670	5.681	145	4.2
	LDA	3.616	5.598	180.42	3.02
	WC-GGA	3.655	5.658	172.27	3.05
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.602	5.575	170.51	2.70
	WC-GGA	3.644	5.641	163.69	2.37
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Jiang <i>et al.</i> , 2013a)			231(22)	3.5(6)
	LDA	3.591	5.558	167.60	2.02
	WC-GGA	3.633	5.624	165.59	2.17
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Exp. (Jiang <i>et al.</i> , 2011)			204(19)	3.8(5)
	LDA	3.582	5.544	168.45	2.54
	WC-GGA	3.625	5.611	163.46	2.54
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.575	5.534	158.65	1.84
	WC-GGA	3.621	5.606	158.72	2.10
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.572	5.529	160.76	2.33
	WC-GGA	3.617	5.599	158.33	2.49

Tabla 6.6: Comparación de las predicciones APW+lo de  $a_0$ ,  $c_0$ ,  $B$  y  $B'$  con los resultados experimentales. (continúa en la siguiente página).

Sistema	Resultado	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.570	5.527	168.22	3.17
	WC-GGA	3.612	5.592	166.82	4.66
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.553	5.499	186.84	3.02
	WC-GGA	3.593	5.561	180.95	3.49
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LDA	3.652	5.680	165.01	6.58
	WC-GGA	3.693	5.744	126.05	8.15

Tabla 6.6: Comparación de las predicciones APW+lo de  $a_0$ ,  $c_0$ ,  $B$  y  $B'$  con los resultados experimentales. Las predicciones teóricas se obtuvieron del ajuste de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan a  $E(V)$  en los sistemas A-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados experimentales corresponden a los trabajos citados.

### 6.5.2. Presión de transición de fase C→A

Se presenta aquí el primer estudio sistemático APW+lo para  $P_{tran}$  sobre toda la serie de sesquióxidos de tierras raras abordados en esta Tesis<sup>10</sup>.

La presión de transición  $P_{tran}$ , necesaria para la compresión C→A, se determinó a partir de las curvas de entalpía  $H(P)$  de las dos fases, según la condición:

$$H_A(P_{tran}) = H_C(P_{tran}), \quad (6.1)$$

siendo  $H_A$  y  $H_C$  las entalpías de las fases A y C, respectivamente, definidas por  $H=E+PV$ <sup>11</sup>.

En la Figura 6.24 se muestran a modo de ejemplo las gráficas de la entalpía por fórmula unidad  $H(P)/\text{RE}_3\text{O}_3$  para las fases A y C de los sistemas Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando la aproximación LDA. En todos los casos estudiados el cálculo de  $H(P)$  se obtuvo a partir de  $E(V)$ , variando el volumen  $V$  en un 10% en torno al valor experimental en ambas fases.

Los valores de  $P_{tran}$  determinados mediante este método se muestran en la Tabla 6.7, junto con los resultados experimentales determinados por otros autores. De esta manera, se obtuvieron predicciones del mismo orden que los resultados experimentales, si bien cabe recordar que en varios casos la transición no es estrictamente directa dado que en varios casos se ha observado la fase B (Guo *et al.*, 2007, 2008; Bai *et al.*, 2009; McClure, 2009; Lonappan *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2011).

En la Figura 6.25 se han graficado los resultados correspondientes a la serie Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como puede apreciarse,  $P_{tran}$  aumenta del sistema La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en acuerdo con la disminución en  $V_0$  y el consecuente aumento de  $B$  al aumentar  $Z_{Ln}$ . En este sentido, la disminución en el radio iónico del catión producto de la contracción lantánida hace que se necesiten mayores presiones para transformar la estructura. En general la aproximación LDA predice valores de

<sup>10</sup>Debe señalarse que hasta el inicio de este trabajo el único estudio *ab initio* de  $P_{tran}$  fue el realizado con el método *projector-augmented wave* (PAW) reportado por Rahm y Skorodumova (2009), el cual se aplicó sobre la mayoría de los sistemas de la serie Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y predice valores de  $P_{tran}$  sistemáticamente menores a los de este trabajo.

<sup>11</sup>Dado que  $H(P)$  consiste en una transformada de Legendre de la energía interna  $E(V)$ , el método utilizado en este trabajo es equivalente al de Wu *et al.* (2007) utilizado para estudiar la transición A-B, basado en la determinación de la pendiente de la tangente común a las curvas  $E(V)$  de las dos fases involucradas.

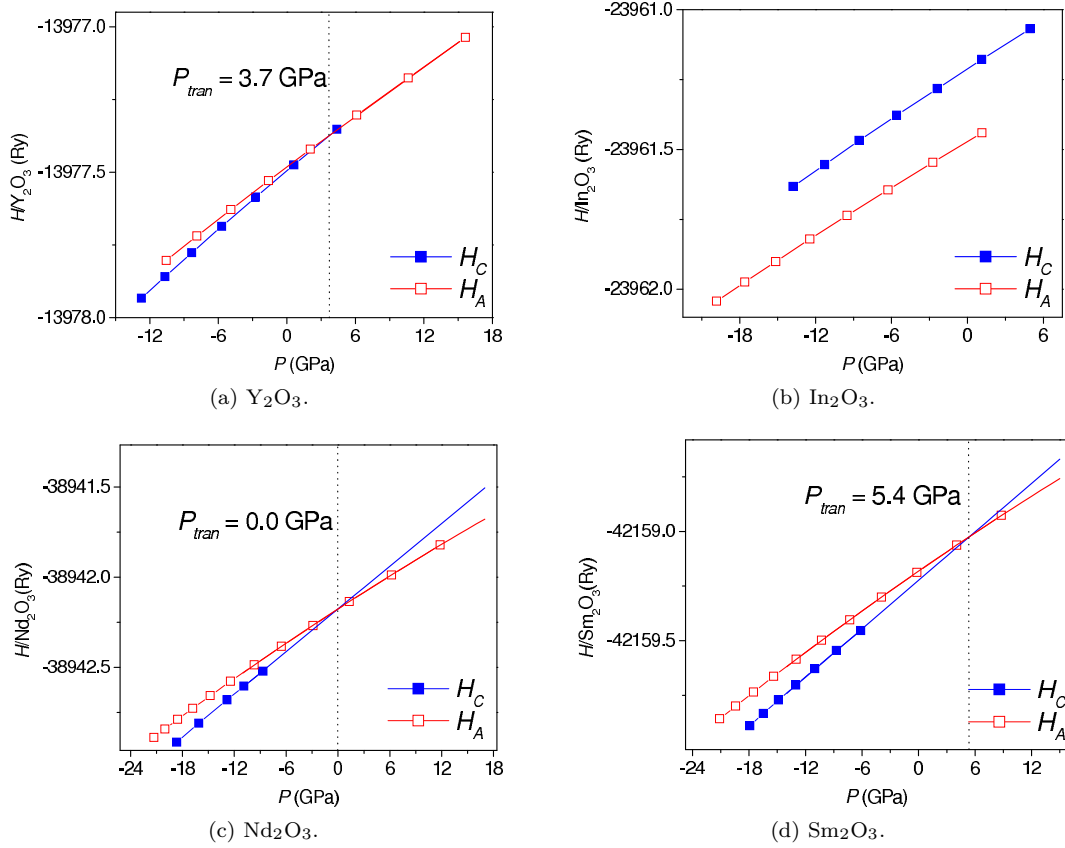


Figura 6.24: Determinación de  $P_{tran}$  en algunos sistemas estudiados con la aproximación LDA.

$P_{tran}$  sistemáticamente menores que la WC-GGA.

Cabe destacar que los valores  $P_{tran}$  predichos son consistentes con el diagrama de fases presentado en la Figura 2.1, dado que se predice que a  $T = 0$  K la fase C es estable (se requiere  $P_{tran} > 0$  para producir la transición a la fase A), con la excepción de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

## 6.6. Propiedades electrónicas en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$

Se describe a continuación y en forma general las DOS correspondientes a la fase A de los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , junto con las predicciones obtenidas para el GCE. Se detallarán las predicciones APW+lo para el sistema  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ , dado que se trata del compuesto más estudiado experimentalmente, teniéndose en este caso las únicas determinaciones experimentales de GCE sobre un compuesto de fase A sin dopar (ver Sección 5.1).

Dado que, en general, no se cuenta con valores  $a_{exp}$  y  $c_{exp}$  para todos los sistemas de la serie, se trabajó con los parámetros de equilibrio  $a_0$  y  $c_0$  (ver Tabla 6.6).

### 6.6.1. DOS en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$

En la Figura 6.26a se graficaron las DOS para los sistemas  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , obtenidas con la aproximación LSDA, como casos representativos de la serie de ses-

Sistema	LDA	WC-GGA	Exp.	Referencia
$\text{Y}_2\text{O}_3$	3.7	5.75	13.0(1.5)	McClure (2009)
$\text{La}_2\text{O}_3$	-2.5	-0.8	0.0(1.5)	McClure (2009)
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	1.6	4.0		
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	0.8	3.6		
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0.0	3.0		
$\text{Pm}_2\text{O}_3$	1.5	6.8		
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	5.4	10.2	7.5-12.5	Guo <i>et al.</i> (2008)
			4.0(1.5)	McClure (2009)
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	8.0	12.5	6.0(1.5)	McClure (2009)
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	9.5	12.75	12.62-16.51	Dilawar <i>et al.</i> (2008)
			12.4	Lonappan <i>et al.</i> (2008)
			7-15.4	Zhang <i>et al.</i> (2008)
			8.9-14.8	Bai <i>et al.</i> (2009)
			7.0(1.5)	McClure (2009)
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	10.1	14.3		
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	9.0	15.2	14.6-17.8	Sharma <i>et al.</i> (2011)
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	16.0	15.7	9.5-16	Lonappan <i>et al.</i> (2010)
$\text{Er}_2\text{O}_3$	13.25	17.6	14.0(1.5)	McClure (2009)
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	16.5	19.3		
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	16.1	20.9	15	Atou <i>et al.</i> (1990)
			17.0(1.5)	McClure (2009)
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	19.5	24.5	14.0(1.5)	McClure (2009)

Tabla 6.7: Predicciones para  $P_{tran}$  (en GPa). Los resultados experimentales corresponden a los trabajos citados. En algunos casos se ha reportado un rango de valores posibles para  $P_{tran}$ .

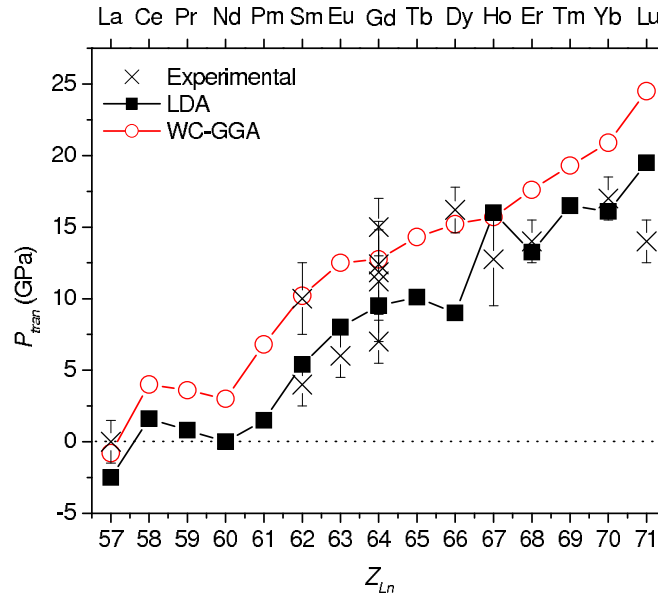


Figura 6.25:  $P_{tran}$  en función de  $Z_{Ln}$  para la serie de sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

quíoxidos lantánidos de fase A. Al igual que en el caso de la fase C se observa la presencia de una banda con carácter  $\text{Ln-}4f$  cuyos estados son gradualmente ocupados conforme el catión aumenta su cantidad de electrones  $f$ . De esta manera, con la aproximación LSDA se predice en general un estado fundamental de tipo metálico, lo cual está en desacuerdo con el carácter semiconductor esperado.

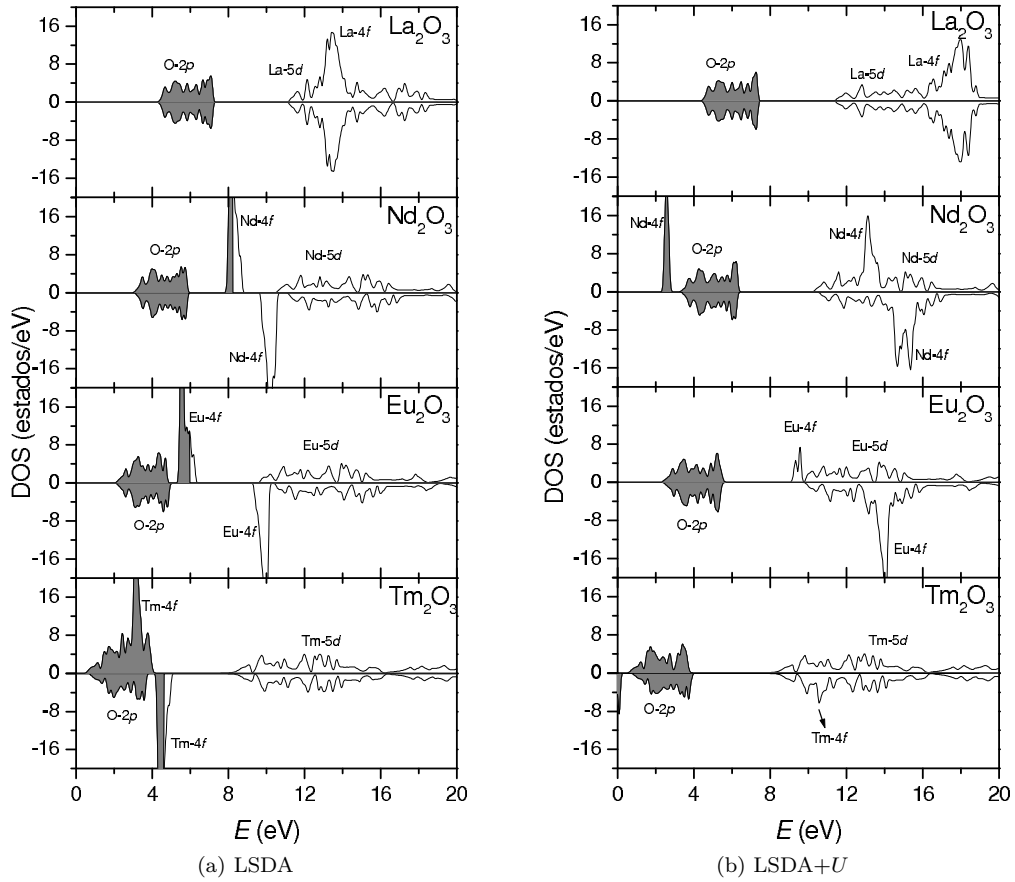
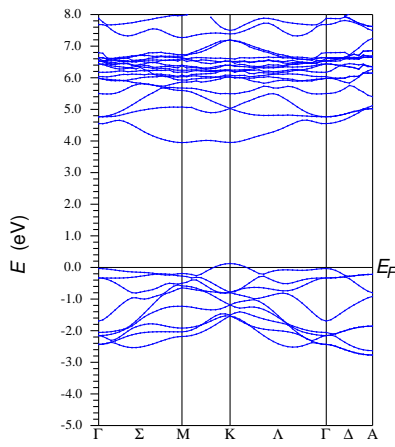
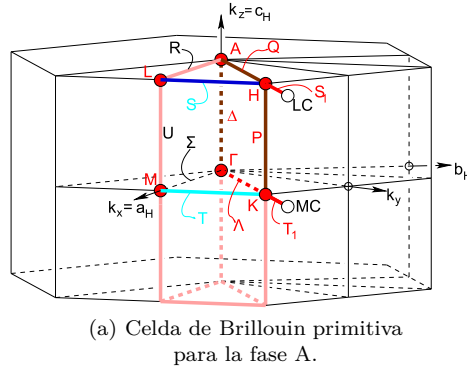


Figura 6.26: DOS para  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  calculadas con LDA y LSDA+ $U$  (usando  $U = 0.8$  Ry sobre los orbitales  $\text{Ln-}4f$ ). El área sombreada indica estados ocupados.

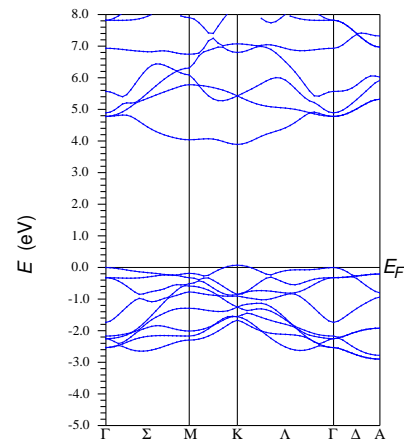
El uso de la aproximación LSDA+ $U$ , aplicando  $U = 0.8$  Ry sobre los orbitales  $\text{Ln-}4f$ , desdobra la banda  $4f$ , lográndose predecir para estos sesquióxidos un ancho de banda prohibida  $E_g$  de unos 4 eV. En la Figura 6.26b se graficaron las DOS de los sistemas seleccionados obtenidas aplicando el término de Hubbard. Dado que para esta fase las estructuras de bandas y DOS son muy similares a las correspondientes a la estructura bixbyíta (ver Figura 6.8), una descripción detallada de las PDOS en la fase A será obviada.

En la Figura 6.27 se detallan las estructuras de bandas para el sistema  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ , obtenidas según las direcciones de alta simetría de la celda de Brillouin primitiva hexagonal correspondiente a esta estructura. Puede apreciarse que la aplicación del parámetro  $U$  mueve la banda de carácter  $\text{La-}4f$  a energías mayores (con la aproximación LDA se predice que la misma se encuentra en torno a los 6 eV en la escala de la Figura 6.27b).

En general, las DOS obtenidas se encuentran en muy buen acuerdo con aquellas obtenidas por diversos métodos de primeros principios en esta fase (Peacock y Robertson, 2002; Marsella y Fiorentini, 2004; Petit *et al.*, 2005; Mikami y Nakamura, 2006; Singh y Nordström, 2006; Petit *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2009; Rahm y Skorodumova, 2009; Xu *et al.*, 2011).



(b) LDA.



(c) LSDA+U.

Figura 6.27: Celda de Brillouin primitiva y estructura de bandas para  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ , obtenida usando las aproximaciones LDA y LSDA+U.

### 6.6.2. GCE y $\rho(\mathbf{r})$ en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$

En la Figura 6.28 se han graficado los valores de  $V_{zz}$  como función de  $Z_{Ln}$  para el sitio catiónico de la estructura obtenidos con las distintas aproximaciones a  $E_{xc}$ . En esta fase la dirección de  $V_{zz}$  es la de  $\mathbf{c}$  para todos los sitios (esto es,  $[0,0,1]$ ). En la Figura 6.29a se ha representado esta dirección.

Como puede apreciarse, las aproximaciones LDA y WC-GGA predicen para  $V_{zz}$  prácticamente los mismos resultados en cada compuesto de la serie. En cambio, la sistemática dada por la aproximación LSDA presenta un leve salto en la mitad de la serie (cationes Gd-Tb). Por último, y al igual que en el caso de la estructura bixbyíta, el uso del parámetro  $U$  produce valores de  $V_{zz}$  más dispersos.

En general, la magnitud de  $V_{zz}$  es creciente con  $Z_{Ln}$ , lo que significa para esta estructura que el efecto de la contracción lantánida es dominante. Esto puede verificarse mediante un estudio del GCE a estructura fija, como se realizó en el caso de las bixbyítas. Mediante este análisis se obtuvo que  $V_{zz}$  es aproximadamente constante a lo largo de la serie cuando sólo se varía el

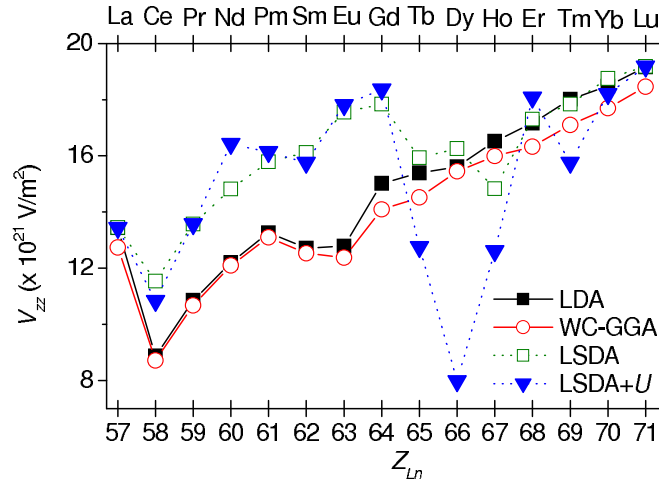


Figura 6.28: Predicciones de  $V_{zz}$  como función de  $Z_{\text{Ln}}$  en los sitios de catión de los sistemas  $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , obtenidos implementando distintas aproximaciones en  $E_{xc}$ .

catión (ver Sección E.5 del Apéndice E).

En todos los casos, y al igual que en el caso de las bixbyitas, la contribución dominante a  $V_{zz}$  es de tipo  $p$ .

A modo ilustrativo, en la Figura 6.29 se proyectó la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  para el sistema  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  sobre los planos de interés  $[110]$  y  $[001]$ , siendo el primero un plano al que pertenece la dirección que orienta a  $V_{zz}$ , mientras que el segundo es un plano ortogonal a éste<sup>12</sup>. En los restantes sesquióxidos lantánidos la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  varía de acuerdo con la presencia de electrones  $\text{Ln-}4f$  en las esferas  $\text{Ln}$ , y su localización depende del valor de  $U$  elegido, como se detalla en el Apéndice E, Sección E.3.

<sup>12</sup>En la Figura 2.2 se graficó la estructura de la fase A usando estos planos.



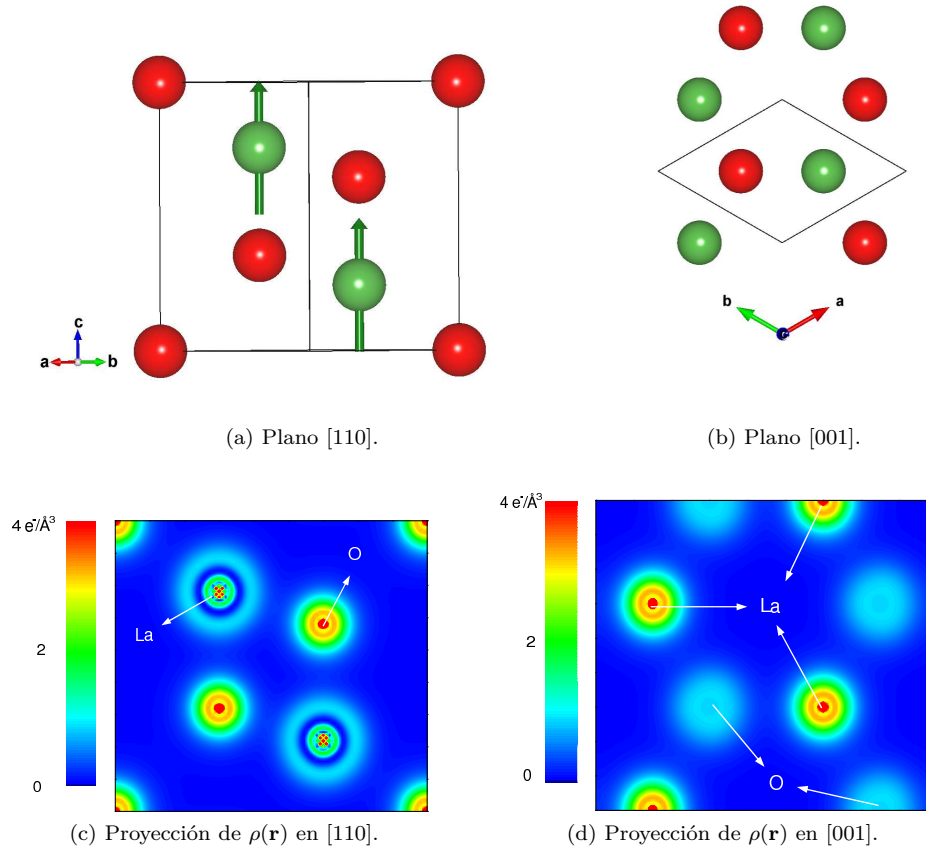


Figura 6.29: Planos de interés para  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  y proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$ . Las esferas verdes representan átomos La, las rojas oxígenos y las flechas indican la dirección de  $V_{zz}$ . En 6.29b los átomos graficados son cercanos al plano  $[001]$ , sin pertenecer al mismo.



## Capítulo 7

# GCE en sistemas $\text{RE}_2\text{O}_3$ puros: análisis de resultados y predicciones

En este Capítulo se presentarán primeramente los resultados de las medidas PAC del GCE en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , usando la sonda  $(^{44}\text{Ti} \rightarrow)^{44}\text{Sc}$ . Luego serán comparadas las predicciones APW+lo del GCE presentadas en el Capítulo anterior con las correspondientes determinaciones experimentales, las cuales, salvo por la medida PAC en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , corresponden a los datos de la literatura recopilados en la Sección 5.1. Debe señalarse que esta es la primera vez que se reporta una comparación entre predicciones *ab initio* y medidas experimentales del GCE en sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ .

### 7.1. Medida PAC del GCE en $\text{Sc}_2\text{O}_3$

En la Sección 4.3.3 se indicó el procedimiento mediante el cual se preparó la muestra  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  dopada con la sonda PAC  $(^{44}\text{Ti} \rightarrow)^{44}\text{Sc}$ . En la Figura 7.1 se muestra el espectro  $R(t)$  y su correspondiente transformada de Fourier, tomado a  $T_{\text{amb}}$  en aire. La línea sólida en el espectro corresponde al ajuste, considerando el factor de perturbación dado por la ecuación 4.18, mientras que la línea sólida en el espectro de frecuencias proviene de la correspondiente transformada coseno del anterior ajuste.

A fin de reproducir adecuadamente este espectro, dos interacciones hiperfinas fueron necesarias, las cuales se denominaron D y C, y cuyos parámetros se encuentran en la Tabla 7.1. Como puede verse, ambas interacciones se encuentran bien definidas (la distribución de frecuencias  $\delta$  es menor al 3 %). El parámetro de asimetría  $\eta$  de la primer interacción es nulo, mientras que para la segunda interacción adopta un valor alto ( $\eta^C = 0.630(3)$ ), lo cual está de acuerdo con la simetría de los sitios cristalográficos D y C de la estructura bixbyíta. Además, la fracción de la interacción C, que corresponde a la suma del área bajo los tres primeros picos

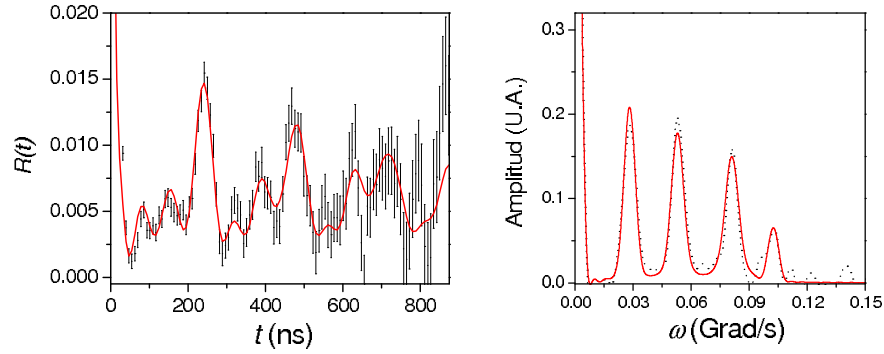


Figura 7.1: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su correspondiente transformada coseno (derecha) para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:(^{44}\text{Ti} \rightarrow)^{44}\text{Sc}$  medido a  $T_{\text{amb}}$ .

$\text{Sc}_2\text{O}_3:(^{44}\text{Ti} \rightarrow)^{44}\text{Sc}$									
Interacción D					Interacción C				
$f_D$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta\%$	$V_{zz}$	$f_C$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta\%$	$V_{zz}$
11(2)	34.1(2)	0.00	0	4.19(2)	89(2)	22.31(6)	0.630(3)	2.6(4)	2.741(7)

Tabla 7.1: Parámetros hiperfinos que caracterizan las interacciones ajustadas en la Figura 7.1 para  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{44}\text{Sc}$ .  $\omega_Q$  está expresada en Mrad/s y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados en el ajuste.

de la transformada, es mucho mayor que la correspondiente a la interacción D. Estos resultados permiten entonces asignar claramente las interacciones ajustadas a la sonda localizada en los sitios catiónicos libres de defectos C y D de la estructura bixbyíta.

La población relativa de los dos sitios  $f_C/f_D$  en este caso es mayor a la esperada de acuerdo con la abundancia natural de los sitios en la estructura cristalina (de acuerdo con los resultados experimentales  $f_C/f_D \approx 9$ ), lo cual indica una preferencia de la sonda por la ocupación del sitio C de la estructura, hecho que será analizado en la siguiente Sección.

Los resultados obtenidos con esta técnica para  $V_{zz}$  y  $\eta$  en ambos sitios catiónicos se encuentran en excelente acuerdo con aquellos reportados en los trabajos de Kim *et al.* (2006) y Alba *et al.* (2010), provenientes de determinaciones MAS-NMR con la sonda  $^{45}\text{Sc}$  (ver Tabla 5.1).

### 7.1.1. Comparación con predicciones APW+lo en $\text{Sc}_2\text{O}_3$

Al comparar las predicciones APW+lo de GCE en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$  con los correspondientes resultados experimentales se encuentra un excelente acuerdo. En este sentido, la aproximación LDA predice  $V_{zz}^D = 4.69 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>,  $V_{zz}^C = -3.04 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y  $\eta^C = 0.51$  (ver Tabla 6.4), mientras que mediante la técnica PAC con la sonda  $(^{44}\text{Ti} \rightarrow)^{44}\text{Sc}$  se determinó  $|V_{zz}^D| = 4.19(2) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>,  $|V_{zz}^C| = 2.741(7) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y  $\eta^C = 0.630(3)$ .

Adicionalmente se estudió con el método APW+lo la preferencia de la sonda por el sitio catiónico C de la red. Según se mostró en la Tabla 7.1, experimentalmente se encontró  $f_C/f_D \approx$

9, lo que representa una preferencia de la sonda <sup>44</sup>Sc por ocupar el sitio C, dado que si los dos sitios catiónicos fuesen ocupados por igual debe esperarse  $f_C/f_D = 3$ .

A fin de explicar esta diferencia se realizaron cálculos APW+lo en el sistema dopado Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti. Esta elección se basa en que experimentalmente es el núclido padre <sup>44</sup>Ti, que decae a <sup>44</sup>Sc, el que debe incorporarse en la red Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los cálculos se realizaron con la misma precisión que la utilizada en los sistemas anteriores, asumiendo que un átomo Ti sustituye a un átomo Sc del sesquióxido, del sitio D o C. A su vez, se consideraron las distorsiones estructurales inducidas por la impureza Ti, siguiendo el esquema de amortiguamiento newtoniano. De acuerdo con este procedimiento se obtuvo que, independientemente de la aproximación utilizada para  $E_{xc}$ , cuando un átomo Ti reemplaza un átomo Sc del sitio C, la energía del sistema es 1.5 eV menor que la alcanzada cuando el átomo Ti se ubica en el sitio D. De esta manera puede explicarse la preferencia de la sonda (<sup>44</sup>Ti→<sup>44</sup>Sc por el sitio C observada experimentalmente.

## 7.2. GCE en RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: comparación de resultados experimentales y predicciones

### 7.2.1. GCE en C-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Tabla 5.1 se presentaron los antecedentes correspondientes a determinaciones experimentales del GCE en los sistemas RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales corresponden mayormente a sitios catiónicos de la estructura bixbyíta. En la Figura 7.2 se han graficado estos resultados como función del parámetro  $a$  de cada bixbyíta, junto con las predicciones APW+lo obtenidas en este trabajo, presentadas en la Sección 6.4.3. En la Figura 7.2 se ha incorporado además el cociente  $|V_{zz}^D|/|V_{zz}^C|$ , el cual es aproximadamente constante a lo largo de la serie.

Al comparar las predicciones APW+lo con los resultados experimentales se encuentra un excelente acuerdo para los sistemas Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales corresponden a casos en que el catión de la red no tiene electrones  $f$ , o la capa  $4f$  se encuentra llena. Entre los casos en que el catión Ln involucra un orbital  $4f$  parcialmente lleno se observa un buen acuerdo entre predicción y medida en el sistema Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adicionalmente, considerando las limitaciones en los experimentos usando MS con la fuente <sup>161</sup>Dy, el acuerdo entre teoría y experimento en el caso Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también resulta bueno.

Para Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa que la predicción subestima las magnitudes  $|V_{zz}|$  para ambos sitios catiónicos. Esta discrepancia puede atribuirse a una mala descripción de la estructura electrónica por los métodos empleados (incluso con la aproximación LSDA+ $U$ ). Otra posibilidad es que el valor del momento  $Q$  considerado para la fuente <sup>169</sup>Tm no sea el adecuado, ya que el cociente  $|V_{zz}^D|/|V_{zz}^C|$  (que no depende de  $Q$ ) predicho por APW+lo está en muy buen acuerdo con el resultado experimental. Para varios núclidos la determinación experimental de los valores de  $Q$  correspondientes a distintos estados nucleares resulta aún un desafío. En el caso del estado sensitivo  $I = 3/2$  de la fuente Mössbauer <sup>169</sup>Tm, en el trabajo de Stone (2005) se reporta  $Q = -1.2(1)$  b, mientras que Stewart *et al.* (1988) sugieren la utilización de  $Q = -1.5$  b. De conside-

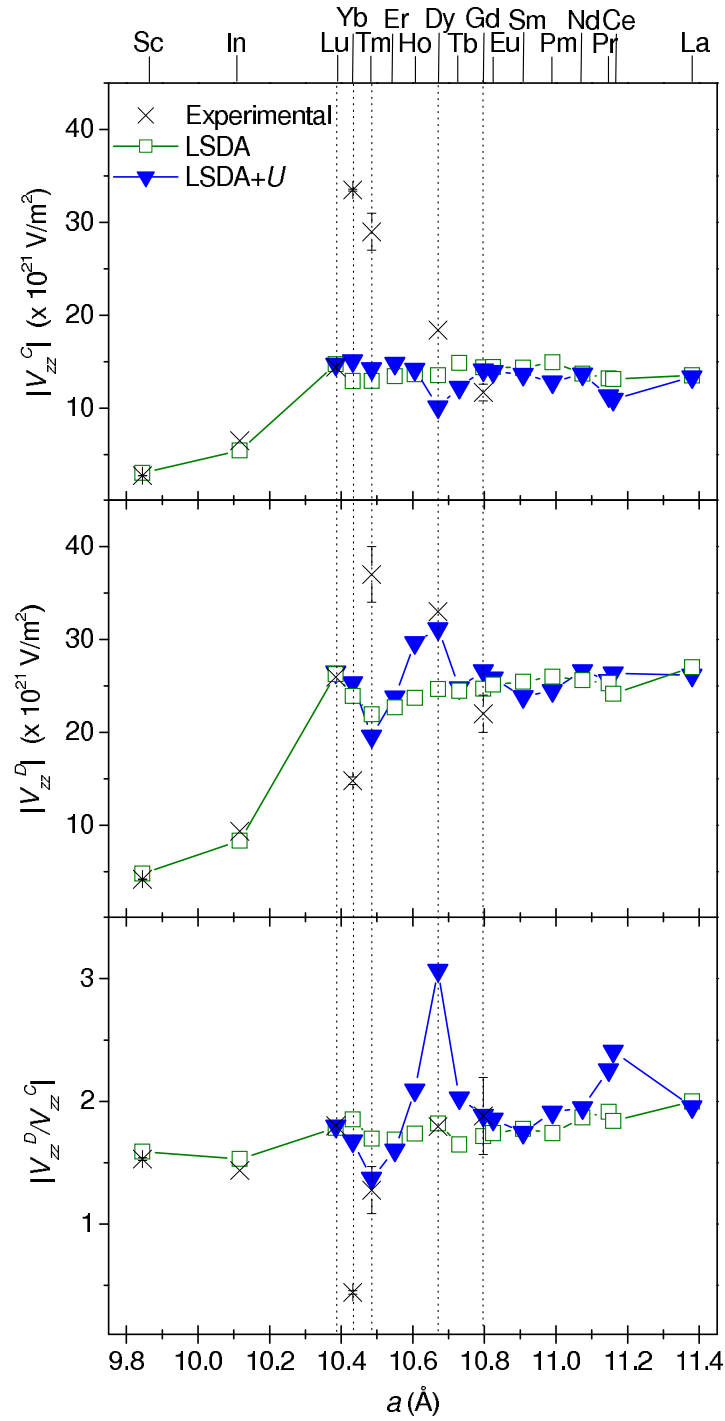


Figura 7.2: Resultados experimentales y predicciones teóricas (LSDA y LSDA+ $U$ ) para  $|V_{zz}^C|$ ,  $|V_{zz}^D|$  y  $|V_{zz}^D/V_{zz}^C|$  como función de  $a$  para  $C\text{-RE}_2\text{O}_3$ .

rarse cualquiera de estos valores de  $Q$  se tiene una gran discrepancia entre las predicciones y los resultados de  $|V_{zz}|$  en  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (ver Figura 7.2).

Finalmente, el caso  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es el que muestra las mayores discrepancias entre teoría y experimento. En este caso, con la espectroscopía MS puede determinarse  $V_{zz}$  en magnitud y signo (Plingen *et al.*, 1971; Cadogan y Ryan, 2004), y los resultados obtenidos por esta vía son con-

sistentes con los provenientes de espectroscopía PAC (Rams y Królas, 1997). Para este sistema la teoría falla completamente en la predicción del GCE en ambos sitios:  $|V_{zz}^C|$  es subestimado, mientras que  $|V_{zz}^D|$  es sobrestimado (ver Figura 7.2), por lo que aquí no puede argumentarse, como en el caso Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se usó un valor incorrecto de  $Q$ . Una alternativa es replantear la asignación de las interacciones hiperfinas realizada en los experimentos citados, ya que se realizó en base a la abundancia cristalográfica de cada sitio catiónico. Si, en cambio, la asignación de las interacciones se realiza en base a la simetría de los sitios, las magnitudes  $|V_{zz}|$  y  $\eta$  obtenidas son mas consistentes con las predicciones APW+lo. De esta manera, los experimentos dan cuenta de una interacción con  $|V_{zz}| \approx 14 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y  $\eta \approx 0.6$ , y otra con  $|V_{zz}| \approx 33 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y  $\eta \approx 0$ , mientras que, por ejemplo, las predicciones LSDA+ $U$  son tales que  $V_{zz}^C = -15.1 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>,  $\eta^C = 0.55$  y  $V_{zz}^D = 25.4 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>,  $\eta^D = 0.00$ . Se verifica entonces que con una asignación de las interacciones basaba en las magnitudes de  $|V_{zz}|$  y  $\eta$  el acuerdo entre teoría y experimento mejora considerablemente. Sin embargo, esta posible reasignación de las interacciones no tiene en cuenta que los signos de  $V_{zz}$  determinados experimentalmente con MS son negativos en ambos sitios, y además falla considerablemente en la población de sitios dada por el cociente  $f_C/f_D$ , dado que, de acuerdo con la reasignación propuesta se tendría  $f_C/f_D \approx 1/3$ .

#### 7.2.1.1. $V_{zz}$ vs. $T$ en sistemas C-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A fin de profundizar el estudio del GCE en estos sistemas y entender las discrepancias mencionadas entre las predicciones APW+lo de  $V_{zz}$  y los correspondientes resultados experimentales, se analizaron medidas del GCE realizadas a temperaturas mayores a las consideradas hasta este punto.

Como se señaló, los resultados experimentales recopilados en la Tabla 5.1 provienen de medidas realizadas a bajas temperaturas. Esta elección se basó en que tales resultados serían tomados como referencia con las cuales comparar las predicciones APW+lo provenientes de una teoría desarrollada a 0 K. Existen sin embargo otras medidas realizadas a temperaturas mayores, las cuales corresponden a los compuestos Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Según los modelos fenomenológicos, pueden distinguirse dos contribuciones principales al GCE en los sitios Ln. La primera es la contribución de red, debida a los átomos vecinos a la sonda, la cual es modificada por el efecto de apantallamiento de los carozos electrónicos cerrados. La segunda contribución proviene de la capa electrónica  $4f$ , la cual es la contribución dominante a bajas temperaturas si la capa está parcialmente llena, y disminuye significativamente al aumentar  $T$ . Al elevar la temperatura se considera que los distintos orbitales  $f$  correspondientes al núcleo sensitivo quedan igualmente poblados, de forma tal que  $\rho^{ff}(\mathbf{r})$  tiene simetría esférica (Mössbauer, 1964). De esta manera, aumentando  $T$  puede alcanzarse la condición  $V_{zz}^{ff} = 0$ . De acuerdo con este modelo, y dado que los cálculos APW+lo predicen en todos los sesquióxidos una contribución  $V_{zz}^{ff}$  minoritaria o nula, resulta de interés comparar las predicciones con las medidas experimentales de altas temperaturas.

En los trabajos de Barnes *et al.* y Stewart *et al.* se estudió al sesquióxido Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con

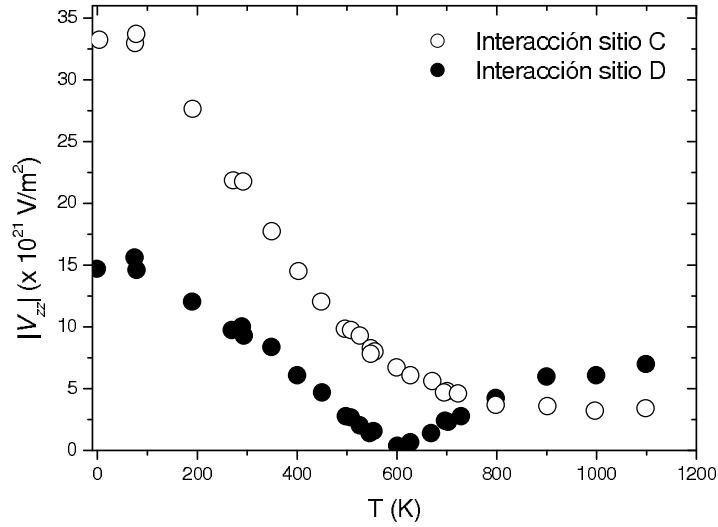


Figura 7.3: Resultados PAC para el GCE en  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3$ , recreados del trabajo de Rams y Królas (1997).

espectroscopía Mössbauer usando la fuente  $^{169}\text{Tm}$ , abarcando el rango  $1.8\text{ K} < T < 1970\text{ K}$  (Barnes *et al.*, 1964; Stewart *et al.*, 1988), mientras que en el trabajo de Rams y Królas se estudió  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  usando la técnica PAC con la sonda  $^{172}\text{Yb}$  en el rango  $78\text{ K} < T < 1100\text{ K}$  (Rams, 1996; Rams y Królas, 1997). A excepción del trabajo de Barnes *et al.* (1964), en estos experimentos las temperaturas máximas alcanzadas no parecen suficientes para lograr la condición  $V_{zz}^{ff} = 0$  (lo que se refleja en valores  $V_{zz}$  constantes con  $T$ , o bien en un tipo de dependencia de  $V_{zz}(T)$  asociable solamente con la dilatación de la red). Sin embargo, estas medidas resultan muy útiles para entender las discrepancias entre las predicciones APW+lo y los resultados experimentales vistas anteriormente.

Para  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  existe una fuerte dependencia de  $|V_{zz}|$  con  $T$ , como se ha graficado en la Figura 7.3. En este caso a  $T = 78\text{ K}$  se cumple que  $|V_{zz}^D| < |V_{zz}^C|$  (de forma tal que  $|V_{zz}^D|/|V_{zz}^C| \approx 0.5$ , como se mostró en la Figura 7.2). Sin embargo, la evolución de estas magnitudes con  $T$  es tal que a  $T \approx 1000\text{ K}$  se observa que  $|V_{zz}^D|/|V_{zz}^C| \approx 2$ . De esta forma, a  $T = 1100\text{ K}$  se miden  $|V_{zz}^C| = 3.4(5) \times 10^{21}\text{ V/m}^2$  y  $|V_{zz}^D| = 7.0(5) \times 10^{21}\text{ V/m}^2$  y, de acuerdo con la tendencia de los resultados experimentales, se espera que a  $T > 1100\text{ K}$  estas magnitudes aumenten manteniendo el valor de su cociente (ver Figura 7.3) (Rams, 1996; Rams y Królas, 1997). Como se mencionó, según los modelos fenomenológicos, la dependencia de  $|V_{zz}|$  con  $T$  se ha atribuido en la literatura a la contribución al GCE de los estados  $\text{Yb-}4f$ , la cual se considera dominante a bajas temperaturas. Al elevarse la temperatura los niveles  $4f$  son gradualmente ocupados y  $V_{zz}^{ff}$  disminuye. En coincidencia con este modelo, la comparación de las predicciones APW+lo (para las cuales  $V_{zz}^{ff}$  es minoritaria) con los resultados experimentales de altas temperaturas ofrece un mejor acuerdo entre teoría y experimento.

En el caso  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  las magnitudes  $|V_{zz}|$  descienden bruscamente con  $T$ , de forma tal que a  $T = 300\text{ K}$  se obtienen  $|V_{zz}^C| = 12(1) \times 10^{21}\text{ V/m}^2$  y  $|V_{zz}^D| = 25(2) \times 10^{21}\text{ V/m}^2$ . A  $T > 300\text{ K}$  aún se esperan cambios en las magnitudes experimentales (Stewart *et al.*, 1988). Según el



experimento de Barnes *et al.* a  $T = 1970$  K se tiene  $|V_{zz}^C| = 9.5(8) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>, de forma tal que  $V_{zz}^{ff} \approx 0$ . En este caso, el acuerdo al comparar la predicción APW+lo con el experimento de alta temperatura también resulta mejor que si tal comparación es realizada considerando la medida a  $T = 1.8$  K (según la cual  $|V_{zz}^C| = 29(2) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>, ver Figura 7.2).

Por otra parte, debe mencionarse el caso Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para el cual existe un buen acuerdo entre teoría y experimento a bajas temperaturas. En este caso, experimentalmente se ha observado poca variación del GCE con  $T$  para la fuente Mössbauer <sup>155</sup>Gd, lo cual se asocia con que no se esperan cambios significativos en la población de los niveles Gd-4*f* con  $T$ , dado que en la configuración Gd<sup>+3</sup> se mantiene la simetría esférica del carozo 4*f* del catión (Blumberg *et al.*, 1968).

Teniendo entonces en cuenta las distintas particularidades de cada estudio experimental del GCE como función de  $T$  que se dispone, y el hecho que los cálculos APW+lo corresponden a una situación con  $T = 0$  K, donde la contribución  $V_{zz}^{ff}$  es minoritaria, se deduce que en general el método teórico falla en la descripción de la población de los orbitales Ln-4*f*. De esta forma, existe un buen acuerdo de sus predicciones con las determinaciones experimentales de altas temperaturas, o con aquellas realizadas a bajas  $T$  en Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se supone en consecuencia que la descripción realizada por el cálculo respecto de los orbitales Ln-5*p* y su contribución a  $V_{zz}$  en cada sitio es correcta. Aún así, para analizar con mayor profundidad la validez del método APW+lo y determinar la estructura electrónica de los sistemas C-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nuevos estudios experimentales del GCE resultarían necesarios. En particular sería conveniente cubrir un rango más amplio de temperaturas en los compuestos Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otra parte, de acuerdo con los modelos experimentales, una buena predicción teórica del GCE en estos compuestos requerirá de una buena descripción de los estados 4*f*, la cual tenga en cuenta la ocupación de los mismos y cómo los campos cristalinos los afectan.

### 7.2.2. GCE en A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En el caso de la fase hexagonal, se cuenta con determinaciones experimentales a distintas temperaturas solamente para A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los valores de  $V_{zz}$  para el sitio catiónico no varían significativamente al variar  $T$  de 77 K a  $T_{amb}$ , obteniéndose  $V_{zz} = 12.32$  y  $12.1(6) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> en cada caso (Bastow, 1994; Semin, 2007). Como en las bixbyitas analizadas anteriormente, este resultado refleja la poca incidencia de  $T$  en el GCE en un caso donde no se involucran electrones 4*f*.

El acuerdo de las predicciones de primeros principios con el resultado experimental en el sitio de catión es muy bueno, ya que dependiendo de la aproximación utilizada  $V_{zz}$  adopta valores entre  $12.74$  y  $13.44 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Estas predicciones han sido presentadas en la Figura 6.28, y corresponden a cálculos realizados en celdas con los parámetros de red del equilibrio  $a_0$  y  $c_0$ .

Para el sistema A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se cuenta además con parámetros de red determinados experimentalmente ( $a_{exp}$  y  $c_{exp}$ , ver Tabla 6.6), por lo que puede repetirse el estudio teórico del GCE en

el sitio de catión La utilizando sus valores. En tal caso el acuerdo de las predicciones con los resultados experimentales es excelente, puesto que  $V_{zz}$ , dependiendo de la aproximación a  $E_{xc}$  considerada, adopta valores entre  $11.65$  y  $11.86 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Nótese que, de esta manera, un cambio de los parámetros  $a$  y  $c$  menor al 2 % (según se mostró en la Tabla 6.6) produce un cambio mayor al 10 % en  $V_{zz}$ .

A la luz de los resultados obtenidos en las bixbyitas y dado que en este sistema el catión La es de capa  $4f$  vacía, se encuentra un buen acuerdo entre teoría y experimento para este sistema, donde  $V_{zz}^{ff} = 0$ . La falta de otros sesquióxidos lantánidos de fase A impide realizar un estudio sistemático del GCE para esta fase, abarcando las casos donde el catión Ln tiene la capa  $4f$  parcialmente llena.

Por otro lado, la utilización de la técnica MAS-NMR ha permitido una estimación del GCE en los sitios oxígeno del compuesto  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ , como se señaló en la Sección 5.1. Los resultados obtenidos por esta vía según el trabajo de Bastow y Stuart (1990) fueron  $|V_{zz}^{O1}| < 2.21 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $|V_{zz}^{O2}| < 3.53 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  para los sitios de los oxígenos O1 y O2, respectivamente. En cambio, en el trabajo de Ali *et al.* (1996) se obtuvo  $|V_{zz}^{O2}| \approx 0.72 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Las predicciones APW+lo se encuentran en buen acuerdo con estos resultados, dado que usando los parámetros  $a_0$  y  $c_0$  se obtiene  $V_{zz}^{O1,LDA} = -0.76 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ ,  $V_{zz}^{O2,LDA} = 1.21 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ .

Por último, finalizado el presente Capítulo, debe señalarse que una discusión global de los resultados presentados hasta aquí se realizará en el Capítulo 10, luego de introducir las predicciones APW+lo correspondientes a los sistemas dopados y de realizar la comparación con los resultados experimentales propios y los reportados por otros autores. A la luz de este análisis podrá tenerse una visión más general de las propiedades estructurales y electrónicas en los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros y dopados, y de cómo éstas afectan al GCE.

## Capítulo 8

# Cálculos APW+lo en sistemas RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd

En este Capítulo se presentan las predicciones APW+lo correspondientes a los sesquióxidos dopados con impurezas Cd.

Según se introdujo en la Sección 5.2, existe una gran cantidad de determinaciones del GCE con la sonda PAC ( $^{111}\text{In} \rightarrow$ )  $^{111}\text{Cd}$  en los sistemas RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las cuales refieren a impurezas  $^{111}\text{Cd}$  ubicadas sustitucionalmente en los sitios de catión de la red.

En el aspecto teórico, existen antecedentes recientes donde se ha estudiado mediante métodos *ab initio* la DOS de sistemas dopados C-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd, como así también el GCE en los sitios de impureza. Sin embargo, ninguno de estos casos correspondió a un sistema donde el catión de la red huésped tuviera la capa electrónica 4*f* parcialmente llena. De esta manera, previo al inicio de esta Tesis solamente han sido publicados estudios de primeros principios para los sistemas In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd (Errico *et al.*, 2004) y Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd (Errico *et al.*, 2005). Más recientemente, durante el transcurso de este trabajo, han sido estudiadas también otras bixbyitas dopadas con Cd donde el catión RE no es un lantánido: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd (Muñoz *et al.*, 2009) y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd (Muñoz, 2011).

De acuerdo con estos antecedentes y con las predicciones correspondientes a sistemas RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentados en el Capítulo 6, resulta de interés estudiar los sistemas dopados con Cd donde el catión RE involucre una capa electrónica 4*f* parcialmente llena. Es por ello que en las próximas Secciones se presenta un estudio APW+lo para sistemas Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd. Entre ellos se incluyen los sistemas de fase A La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd y Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd, para los cuales también existen antecedentes de medidas del GCE con la técnica PAC.

En este Capítulo se estudiarán entonces las propiedades estructurales y electrónicas en sistemas Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd, y se verá cómo afecta al GCE en los sitios de impureza Cd la presencia de capas electrónicas abiertas Ln-4*f*. Finalmente se compararán las predicciones de GCE con los antecedentes experimentales disponibles.

## 8.1. Predicciones en sistemas $C\text{-RE}_2\text{O}_3:\text{Cd}$

Al igual que como se procedió con los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , se trabajó con el parámetro  $a_{exp}$ , con 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin y con  $RK_{máx} = 7$ , previa revisión de la convergencia de los valores de GCE calculados. El dopaje se simuló mediante la sustitución de un átomo RE (de tipo C o D) por un Cd ( $\text{Cd(C)}$  y  $\text{Cd(D)}$ , respectivamente), de forma tal que la distancia entre impurezas es  $\sqrt{3}a/2$  (lo cual corresponde a unos 10 Å). Se llamará “estructura sin relajar” a la correspondiente al sistema  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , donde un átomo RE de la red (tipo C o D) ha sido reemplazado por un átomo Cd. Al minimizar las fuerzas sobre los átomos de acuerdo con el esquema de amortiguamiento newtoniano se alcanza una estructura de equilibrio, la cual se llamará “estructura relajada”. Debe señalarse que el cálculo de los desplazamientos atómicos se realizó asumiendo que se preserva la simetría puntual de la celda sin relajar, de forma tal que la incorporación de la impureza en la estructura bixbyíta produce una celda unidad con 8 sitios inequivalentes en el caso  $\text{Cd(D)}$  y con 22 en el caso  $\text{Cd(C)}$ .

En esta Sección se describirán primeramente las DOS para los sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$  abordados. Luego se presentarán los cambios estructurales introducidos con la impureza Cd. Finalmente, se analizará el GCE en el sitio de impureza, y se compararán las predicciones APW+lo con los resultados experimentales disponibles.

### 8.1.1. DOS en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3:\text{Cd}$

El cambio de un átomo Ln (actuando con valencia +3 en el sesquióxido) por un átomo Cd (átomo del grupo IIB) significa la incorporación de una impureza nominalmente aceptora, lo cual debe reflejarse en un sistema inicialmente semiconductor a través de la aparición de un nivel de impureza aceptor en la correspondiente DOS.

Si bien la sustitución mantiene la neutralidad de carga de la celda, localmente la sustitución de un ión  $\text{Ln}^{+3}$  por  $\text{Cd}^{+2}$  se corresponde con un nivel aceptor vacío, el cual puede llenarse si al sistema se le provee un electrón adicional. Para este trabajo se estudiaron estos dos posibles estados de carga de la celda, los cuales se llamarán “celda neutra” y “celda cargada”. En el primer caso se trató con la celda producto de la sustitución de un Ln por Cd, mientras que para el segundo caso se compensó el desbalance de carga local adicionando un electrón a la celda (y sumando un fondo homogéneo y positivo de carga a fin de mantener la neutralidad de la celda).

En la Figura 8.1 se muestran a modo de ejemplo las DOS en el sistema  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ , obtenidas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ , en los casos en que la impureza Cd reemplaza un átomo Yb tipo D y tipo C ( $\text{Cd(D)}$  y  $\text{Cd(C)}$ , respectivamente). A fin de apreciar las modificaciones a la DOS inducidas por la impureza se incluyen en esta figura las DOS correspondientes al sistema sin dopar (las cuales se presentaron en la Figura 6.8). Como puede apreciarse, para los sistemas dopados la aproximación LSDA predice un carácter metálico (ver Figura 8.1a), similarmente a lo sucedido para los sistemas sin dopar con cationes de capa 4f abierta. En este caso la energía de Fermi  $E_F$  se encuentra dentro de una estrecha banda 4f. La aplicación del

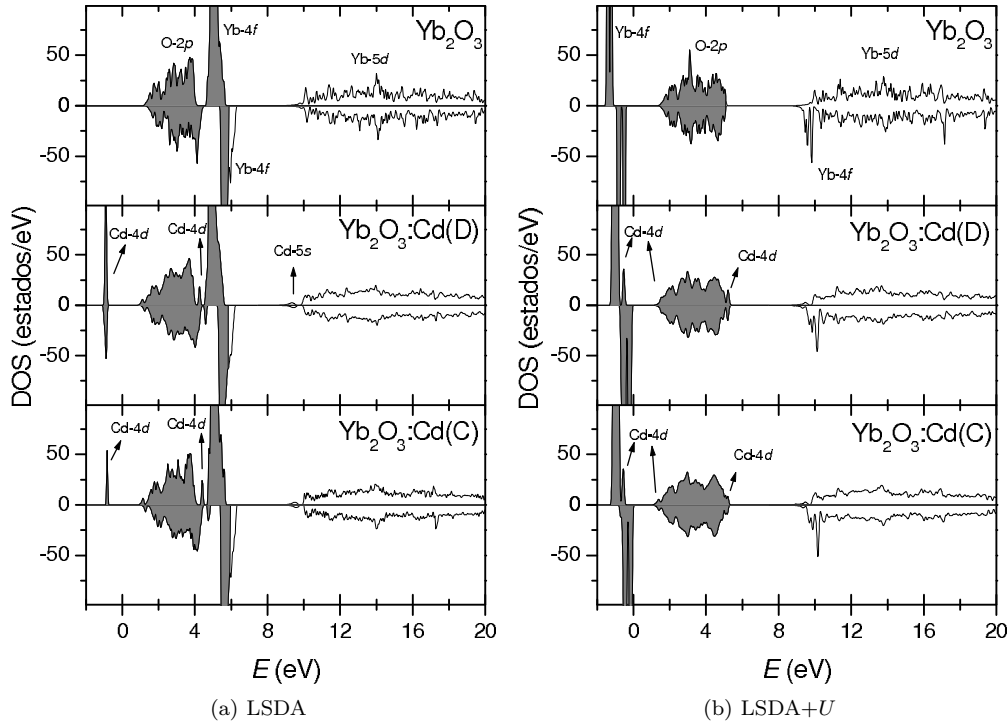


Figura 8.1: DOS para  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3$  puro y dopado con Cd en los dos sitios catiónicos posibles (celda cargada), calculadas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ . El área sombreada indica estados ocupados.

parámetro  $U = 0.8$  Ry sobre los orbitales Yb-4f permite reproducir el carácter semiconductor (ver Figura 8.1b). Se reconoce entonces en ambos casos ( $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(C)}$ ) una banda de valencia con carácter mayoritariamente O-2p separada de una banda de conducción de carácter mayoritariamente Yb-5d, junto con un nivel aceptor debido a los orbitales Cd-4d sobre el tope de la banda de valencia. En estos casos, la adición de carga a la celda (celda cargada) se corresponde con el llenado del nivel de impureza aceptor debido a los estados Cd-4d, el cual resulta apreciable al utilizar la aproximación LSDA+ $U$ , sin afectar apreciablemente la configuración de las bandas de valencia y conducción. Como se indica en las DOS de la Figura 8.1, los orbitales Cd-4d forman una banda estrecha por debajo de la banda de valencia.

La DOS obtenida usando la aproximación LSDA+ $U$  es similar a otros sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . A modo de ejemplo, en la Figura 8.2 se han graficado algunas DOS correspondientes a la impureza Cd(D). Estas DOS corresponden al caso de la celda cargada. En todos los casos se aprecia la aparición del nivel aceptor Cd-4d sobre el tope de la banda de valencia.

En la Figura 8.3 se detallan las contribuciones más importantes a la DOS para el sistema  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$ , utilizando la aproximación LSDA+ $U$  (para Cd(C) se tienen prácticamente los mismos resultados). En estas proyecciones de la DOS (PDOS) puede apreciarse la hibridización entre estados de la impureza Cd y los de los átomos Yb y O en la región de la banda de valencia, de forma tal que al pico de impureza contribuyen fuertemente estados O-2p. A fin de apreciar mejor este fenómeno, en la Figura 8.4 se amplificó la DOS en la región correspondiente al nivel de impureza, realizando proyecciones según las contribuciones del Cd y de los oxígenos vecinos.

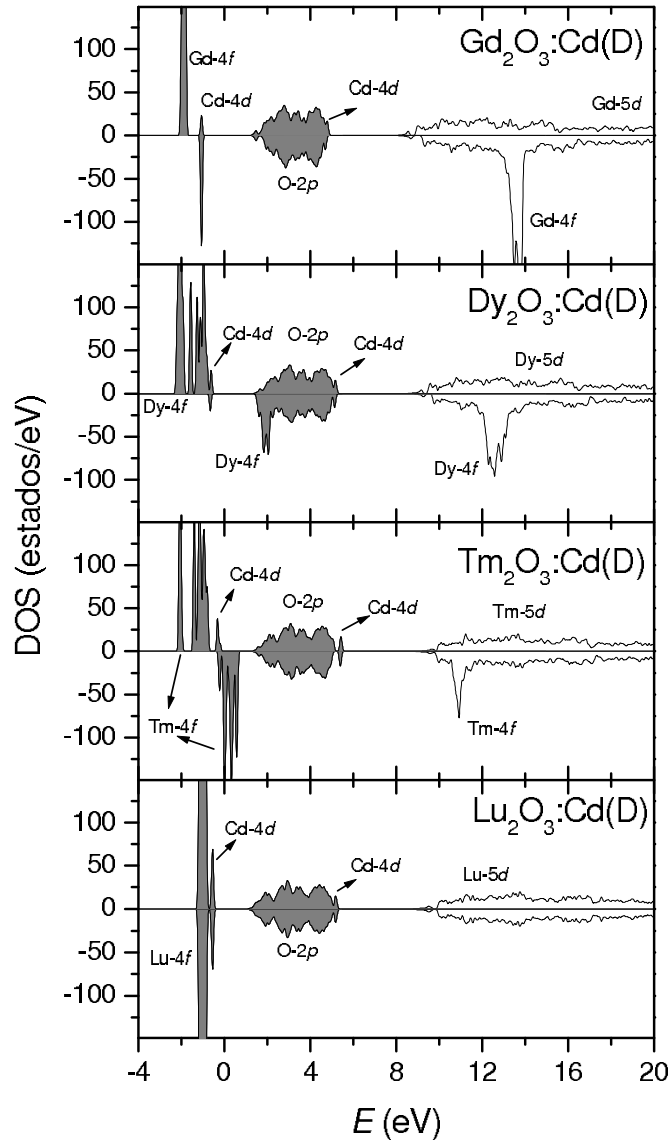


Figura 8.2: DOS para distintos sistemas  $\text{C-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$  (celda cargada), calculadas con la aproximación  $\text{LSDA}+U$ . El área sombreada indica estados ocupados.

Se han considerado solamente las esferas de coordinación correspondientes a la impureza y a los oxígenos vecinos a la misma, ya sean primeros vecinos (ONN, para los cuales en el caso de la celda cargada  $d_{NN} \approx 2.30 \text{ \AA}$ , como se presentará en la Tabla 8.1) o segundos vecinos (ONNN, correspondientes a la segunda esfera de coordinación,  $d_{NNN} \approx 4.00 \text{ \AA}$ ). Los estados indicados como “región pico de impureza” en estas PDOS son los que se ocupan y desocupan al cambiar el estado de carga de cada celda. En los casos presentados se aprecia que la contribución de los ONN y ONNN a la banda de valencia es comparable, mientras que para el pico de impureza la contribución del Cd es similar a la de cada ONN (téngase en cuenta que existen 6 ONN). Además se distingue que el pico de impureza para Cd(D) se encuentra separado por unos 0.06 eV de la banda de valencia, mientras que para el caso Cd(C) se tiene un doble pico inmediatamente sobre el tope de la banda (se llamará “subpico” a cada uno de ellos). En este último caso,

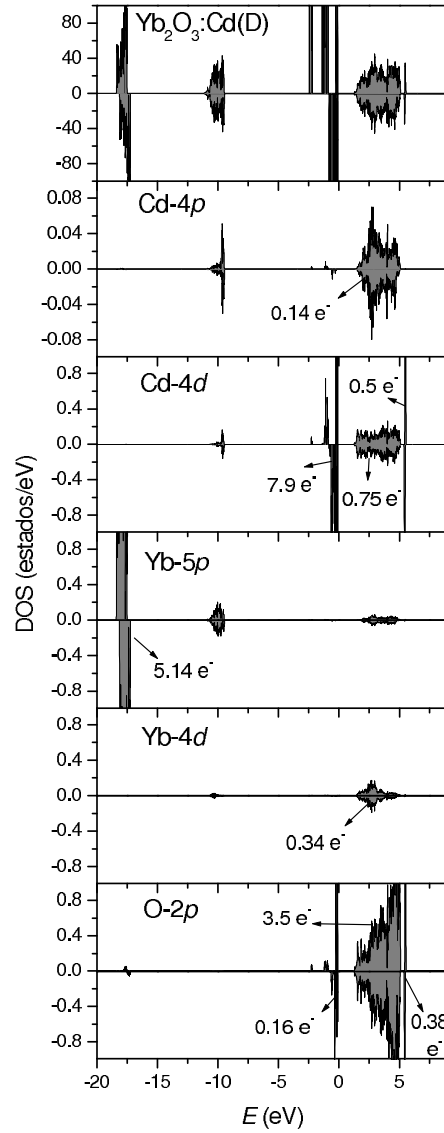


Figura 8.3: DOS y PDOS según orbitales relevantes de los átomos Cd, Yb y O para  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$ , calculadas con la aproximación  $\text{LSDA}+U$ . El área sombreada indica estados ocupados. Nótese que las escalas verticales varían de un gráfico a otro.

los subpicos tienen una alta contribución de los orbitales  $\text{ONN-}2p^1$ . Sin embargo, el segundo subpico tiene mayormente carácter  $\text{Cd-}4d$ . De acuerdo con estas hibridizaciones  $\text{ONN-}2p/\text{Cd-}4d$  se espera que estados con energías en el pico de impureza se correspondan con una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  localizada en la impureza Cd y sus primeros vecinos ONN.

Estos resultados para las DOS en los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  son similares a los encontrados por Muñoz (2011) para  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  y  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , casos donde el catión de la red original no es un lantánido.

En la Figura 8.5 se han graficado en forma detallada las PDOS para  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , según

<sup>1</sup>Dado que en el sistema  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(C)}$  se tienen tres pares de ONN (ONN1, ONN2 y ONN3), a distancias  $d_{\text{NN}}$  distintas (2.25, 2.37 y 2.38 Å para la celda cargada con  $\text{LSDA}+U$ , según se presenta en la Tabla 8.1), a fin de simplificar la interpretación de los resultados se ha optado por presentar en las Figuras 8.4 y 8.5 un promedio de las PDOS correspondiente a los ONN (considerando de esta forma un ONN “promedio”).

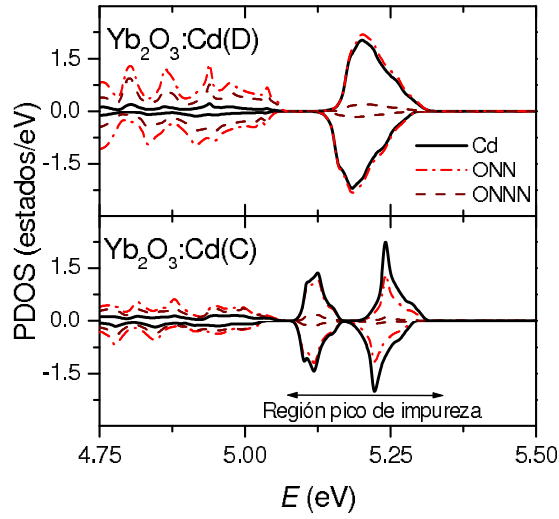


Figura 8.4: PDOS según Cd, ONN y ONNN para  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  en la región del pico de impureza, calculadas con la aproximación  $\text{LSDA}+U$ .

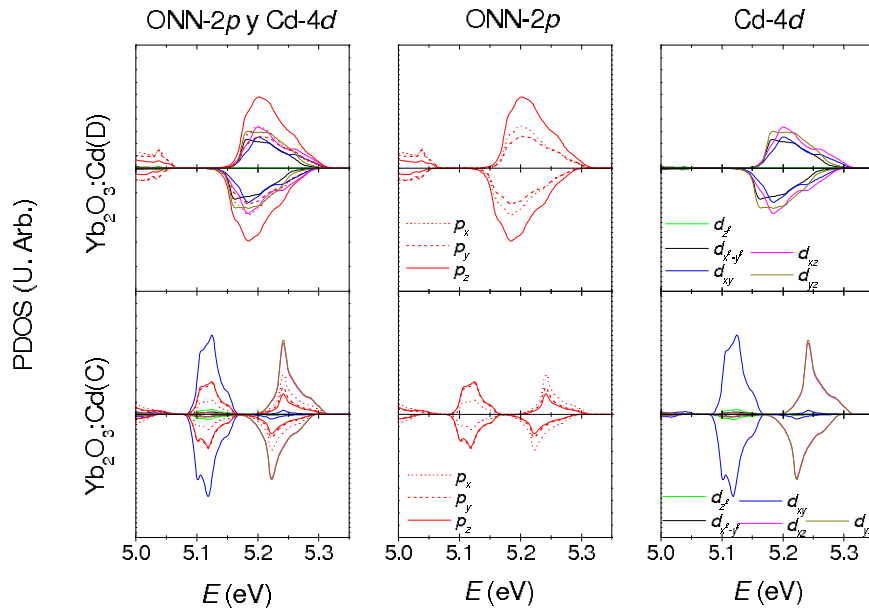


Figura 8.5: PDOS según simetrías Cd-4d y ONN-2p para  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  en la región del pico de impureza, calculadas con la aproximación  $\text{LSDA}+U$ .

las simetrías Cd- $d$  y ONN-2p de cada ONN para los casos Cd(D) y Cd(C). Como puede apreciarse en esta figura, en ambos casos la contribución al pico por parte de la proyección  $d_{z^2}$  es prácticamente nula (esta proyección contribuye mayormente al pico ubicado por debajo de la banda de valencia, señalado en cada DOS de la Figura 8.1). Para el caso de la impureza Cd(D) la contribución principal al pico aceptor es la  $p_z$  correspondiente a los ONN, mientras que las restantes resultan secundarias ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  del Cd y  $p_x$  y  $p_y$  de los ONN). Para el caso de la impureza Cd(C) las contribuciones mayoritarias en el primer subpico aceptor es Cd- $d_{xy}$ , seguida de las  $p_y$  y  $p_z$  de los ONN. Al segundo subpico aceptor contribuyen mayoritariamente las proyecciones  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . La contribución Cd- $d_{x^2-y^2}$  en este caso es despreciable.



De acuerdo con estos resultados, con el llenado del pico de impureza en el caso  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$  se pueblan todas las proyecciones  $d$ , a excepción de  $d_{z^2}$ . En  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(C)}$ , en cambio, con el llenado se pueblan primero los estados correspondientes a la proyección  $d_{xy}$ , los cuales se ubican a menores energías que aquellos correspondientes a las proyecciones  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . De acuerdo con estas PDOS, al cambiar el estado de carga de la celda se espera que  $V_{zz}^D$  varíe principalmente por el cambio en  $d_{NN}$ , dado que la incorporación de un electrón a la celda se corresponde con un cambio uniforme en las simetrías  $d$ , mientras que para el GCE en  $\text{Cd(C)}$  se espera que cambien tanto  $V_{zz}^C$  como  $\eta^C$ , puesto que el llenado del nivel de impureza en este caso es fuertemente dependiente de las simetrías  $d$ .

### 8.1.2. Relajación de las estructuras $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

Para cada sistema  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  se partió de una estructura sin relajar, la cual corresponde a la celda donde solo se sustituyó un átomo Ln por un átomo Cd. En este caso, las coordenadas internas y distancias Ln-ONN ( $d_{NN}$ ) son las mismas que las utilizadas al estudiar los sistemas sin dopar  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (presentadas en la Tabla 6.1). Luego de la sustitución, la estructura se relajó mediante el mismo mecanismo utilizado para refinar las estructuras  $\text{RE}_2\text{O}_3$ : se siguió un esquema de amortiguamiento newtoniano hasta que las fuerzas sobre los iones no superaran un valor de tolerancia de  $0.025 \text{ eV/\AA}$ . Como puede preverse, la relajación de la estructura produce cambios respecto de la estructura inicial, mayormente en el entorno de la impureza, dando lugar a nuevas distancias Cd-ONN, las cuales se llaman  $d_{NN}^D$  y  $d_{NN}^C$  según se trate de Cd(D) o Cd(C). A modo de ejemplo, en la Tabla 8.1 se muestran las predicciones obtenidas con la aproximación LDA. En general la relajación predice un aumento en las distancias  $d_{NN}^D$  y  $d_{NN}^C$  (de hasta un 6 %). En cambio, la adición de carga a la celda (caso celda cargada) tienen un efecto menor, el cual es distinto dependiendo del sistema. Para los casos sin capa  $4f$  abierta ( $\text{RE} = \text{Sc, Y, In y Lu}$ )  $d_{NN}^D$  y  $d_{NN}^C$  aumentan en un 2 % al incorporar el electrón adicional en la celda. En los restantes casos ( $\text{RE} = \text{Yb, Tm, Dy, Gd y Sm}$ ) la adición de carga prácticamente no altera los valores  $d_{NN}$ . Con otras aproximaciones se obtuvieron en general los mismos resultados.

De acuerdo con estos resultados, y considerando que el radio iónico del Cd es en general mayor al del catión RE (Shannon, 1976), se infiere que la impureza tiende a reconstruir el entorno que tiene en su propio óxido. En este sentido, las distancias a los ONN alcanzadas al relajar la estructura bixbyíta son prácticamente las mismas que el Cd tiene en  $\text{CdO}$  ( $d_{NN} = 2.35 \text{ \AA}$  (Wyckoff, 1964a)), siendo además la coordinación de los átomos Cd de 6 ONN, al igual que en los sitios octaédricos del  $\text{CdO}$ .

### 8.1.3. GCE en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

Se estudió el GCE en seis bixbyítas dopadas con Cd:  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Como se vio en la anterior Sección, la relajación de la estructura puede producir cambios en las distancias  $d_{NN}$  en el entorno de la impureza de hasta un 6 %. Estos cambios pueden producir

Predicciones previas		
Sistema	$d_{NN}^D$	$d_{NN}^C$
$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.12	2.08, 2.12, 2.16
Celda relajada neutra	2.25	2.13, 2.25, 2.33
Celda relajada cargada	2.28	2.17, 2.30, 2.31
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.28	2.24, 2.27, 2.33
Celda relajada neutra	2.31	2.20, 2.36, 2.37
Celda relajada cargada	2.34	2.26, 2.36, 2.42
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.19	2.12, 2.19, 2.21
Celda relajada neutra	2.23	2.14, 2.25, 2.31
Celda relajada cargada	2.27	2.20, 2.30, 2.31
Esta Tesis		
Sistema	$d_{NN}^D$	$d_{NN}^C$
$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.24	2.21, 2.22, 2.27
Celda relajada neutra	2.31	2.16, 2.32, 2.44
Celda relajada cargada	2.33	2.36, 2.37, 2.42
$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.23	2.20, 2.24, 2.30
Celda relajada neutra	2.27	2.26, 2.38, 2.38
Celda relajada cargada	2.33	2.25, 2.37, 2.38
$\text{Tm}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.24	2.22, 2.26, 2.27
Celda relajada neutra	2.33	2.26, 2.39, 2.39
Celda relajada cargada	2.26	2.25, 2.38, 2.39
$\text{Dy}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.29	2.29, 2.29, 2.30
Celda relajada neutra	2.38	2.31, 2.45, 2.50
Celda relajada cargada	2.37	2.33, 2.45, 2.49
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.31	2.30, 2.30, 2.31
Celda relajada neutra	2.42	2.31, 2.47, 2.53
Celda relajada cargada	2.42	2.32, 2.47, 2.54
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{:Cd}$		
Celda no relajada	2.35	2.30, 2.34, 2.40
Celda relajada neutra	2.45	2.36, 2.45, 2.49
Celda relajada cargada	2.43	2.37, 2.42, 2.50

Tabla 8.1: Predicciones LDA para  $d_{NN}$  (expresadas en Å) en sistemas  $C\text{-RE}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  para las distintas estructuras y estados de carga. Las predicciones APW+lo previas corresponden al trabajo de Muñoz (2011).

importantes modificaciones en el GCE, de acuerdo con su alta sensibilidad a los cambios en la asimetría de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . En este mismo sentido, la adición de carga también puede alterar el GCE. A modo de ejemplo en la Tabla 8.2 se muestran las modificaciones en el GCE para el sistema  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , estudiado con la aproximación LSDA. Utilizando las aproximaciones LDA, LSDA+ $U$  y WC-GGA los resultados son similares. Según las predicciones LSDA, a estructura fija (considérese la estructura sin relajar) la adición de carga en la celda aumenta en general la magnitud de  $V_{zz}$ . Al trabajarse con las estructuras relajadas el cambio del estado de carga de la

$C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$				
Sistema	$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección $V_{zz}^C$
Celda no relaja				
Neutra	7.09	-3.14	0.43	[0,-0.64,1]
Cargada	7.16	-3.28	0.47	[0,-0.65,1]
Celda relajada				
Neutra	7.04	5.41	0.76	[0,-0.82,1]
Cargada	7.08	4.91	0.76	[0,-0.78,1]

Tabla 8.2: Predicciones LSDA para el GCE en  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  según las distintas estructuras y estados de carga.  $V_{zz}$  está expresada en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

celda, además de las modificaciones estructurales que produce, puede afectar significativamente al GCE en cada sitio (en el caso de  $V_{zz}^C$  se registra un cambio del 10 %). Por otro lado, para un mismo estado de carga la relajación produce un drástico cambio en  $V_{zz}^C$  (tanto en signo como en magnitud), mientras que  $V_{zz}^D$  permanece casi sin cambios.

La caracterización del GCE en cada sitio catiónico presentada en la Tabla 8.2 se completa recordando que  $\eta^D = 0$  y que la dirección de  $V_{zz}^D$  es [1,1,1], como sucede en el caso de los sistemas sin dopar. Nótese que en este caso la dirección de  $V_{zz}^C$  es en general [0,-0.7,1], la cual es ortogonal a la dirección  $V_{zz}^C$  en el caso de los sesquióxidos puros (esto es, en el sitio del catión RE(C) de los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , ver Tabla 6.5).

En general, las predicciones APW+lo para el GCE en  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  son representativas de los restantes casos abordados donde también se sustituyó un átomo Ln (de tipo C o D) por un átomo Cd:  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . En todos estos casos los aumentos en las distancias  $d_{NN}^D$  y  $d_{NN}^C$  al relajar la estructura (mostrados en la Tabla 8.1) producen un cambio significativo en el GCE, principalmente para el caso Cd(C). En cambio, la incorporación del electrón adicional a la celda, con la correspondiente relajación, tiene un efecto distinto en el GCE, dependiendo del sistema estudiado. En este sentido, en la Tabla 8.3 se resumen las predicciones LDA correspondientes a las celdas relajadas de los sistemas estudiados.

Entre los sistemas analizados, el cambio más importante en el GCE al cambiar el estado de carga se da para el sistema  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd(C)}$ . En este caso, la magnitud de  $V_{zz}^C$  varía en un 100 % al incorporar el electrón, como así también cambia en un 30 % el parámetro  $\eta$  y la dirección de  $V_{zz}^C$  (ver Tabla 8.3). En cambio, en el caso  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$  no se registra un cambio significativo en  $V_{zz}^D$  al cambiar el estado de carga (su magnitud cambia en un 2 %). El comportamiento del GCE en este sistema es similar al obtenido previamente en las bixbyitas dopadas con Cd  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ . En la Tabla 8.3 se han incluido las predicciones *ab initio* de GCE correspondientes al trabajo de Muñoz (2011) para estas bixbyitas dopadas. En estos casos, al igual que en  $C\text{-Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , la magnitud de  $V_{zz}^C$  es muy sensible al llenado del nivel de impureza, mientras que  $V_{zz}^D$  varía en menos de un 5 %.

Para la mayoría de los sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  abordados en esta Tesis el GCE prácticamente no se modifica con el llenado del nivel de impureza, incluso en el caso con la impureza Cd(C). Según las predicciones LDA presentadas en la Tabla 8.3, la adición de un electrón a la celda en los casos  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  produce cambios en  $V_{zz}^C$  menores al 3 %, y en

Predicciones previas en $C$ -RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Sistema	$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección $V_{zz}^C$
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	8.17	-4.40	0.53	[0,1,0.7]
Celda cargada	8.05	7.37	0.67	[0,-0.8,1]
Experimental (Muñoz, 2011)	8.23(1)	6.57(2)	0.70(1)	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	7.10	-3.00	0.27	[0,1,0.6]
Celda cargada	7.21	4.06	0.86	[0,-0.8,1]
Experimental (Shitu <i>et al.</i> , 1998)	7.51(5)	4.50(5)	0.77(1)	
Experimental (Muñoz, 2011)	7.42(1)	4.41(3)	0.76(1)	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	6.93	-3.13	0.08	[0,1,0.6]
Celda cargada	7.29	6.16	0.69	[0,-0.8,1]
Experimental (Muñoz, 2011)	7.58(1)	6.14(2)	0.70(1)	
Predicciones propias en $C$ -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Sistema	$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección $V_{zz}^C$
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	7.26	2.64	0.91	[0,-0.41,1]
Celda cargada	7.12	5.32	0.63	[0,-0.77,1]
Experimental (Carbonari <i>et al.</i> , 1999)	7.48	2.93	0.78	
Experimental (Errico <i>et al.</i> , 1999)	7.90(3)	4.91(2)	0.764(7)	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	7.21	4.84	0.76	[0,-0.82,1]
Celda cargada	7.08	4.91	0.76	[0,-0.78,1]
Experimental (Bartos <i>et al.</i> , 1991)	7.67(9)	4.83(5)	0.75(2)	
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	6.76	5.29	0.73	[0,-0.80,1]
Celda cargada	6.64	5.44	0.71	[0,-0.80,1]
Experimental (Carbonari <i>et al.</i> , 1999)	7.89	3.47	0.72	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	6.46	4.75	0.63	[0,-0.76,1]
Celda cargada	6.50	4.71	0.70	[0,-0.79,1]
Experimental (Shitu, 1995)	7.52(9)	4.11(9)	0.80(5)	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	6.13	4.71	0.56	[0,-0.76,1]
Celda cargada	6.18	4.65	0.58	[0,-0.77,1]
Experimental (Shitu <i>et al.</i> , 1998)	7.42(9)	3.64(9)	0.85(5)	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd				
Celda neutra	6.21	3.72	0.95	[0,-0.79,1]
Celda cargada	5.87	-2.77	0.66	[0,1,0.76]
Experimental (Shitu <i>et al.</i> , 1992)	7.17(5)	2.93(9)	0.91(3)	

Tabla 8.3: Predicciones LDA para el GCE en  $C$ -RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd según los distintos estados de carga (celdas relajadas).  $V_{zz}$  está expresada en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Las predicciones APW+lo previas corresponden al trabajo de Muñoz (2011). Para los resultados experimentales se presenta el valor  $|V_{zz}|$  a  $T > 700$  K. En general  $\eta^{D,exp} \approx 0$ .

$V_{zz}^D$  menores al 2 %.

A fin de analizar la incidencia de la carga adicionada a la celda deben analizarse las contribuciones de los distintos orbitales a  $V_{zz}$  en el sitio de impureza. A modo de ejemplo, en la Tabla 8.4 se tienen las contribuciones principales tipo  $p$  y tipo  $d$  a  $V_{zz}$  para ambos sitios y estados de carga en el sistema  $C$ -Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd. La contribución mixta  $sd$  se desprecia por ser

$C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$							
Estado	Aprox.	Sitio D			Sitio C		
		$pp$	$dd$	total	$pp$	$dd$	total
Neutra	LSDA	5.52	1.79	7.04	4.32	1.12	5.41
	LSDA+ $U$	5.63	1.74	7.12	3.48	1.30	4.83
Cargada	LSDA	5.21	1.90	7.08	3.80	1.15	4.91
	LSDA+ $U$	5.34	2.35	7.18	3.57	1.51	4.93

Tabla 8.4: Contribuciones principales a  $V_{zz}$  en  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  (celda relajada), en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

menor a  $10^{20}$  V/m<sup>2</sup>, mientras que la contribución  $ff$  es nula. Puede verse en esta tabla que la contribución mayoritaria al gradiente es  $V_{zz}^{pp}$ . La aplicación del parámetro  $U$  en los orbitales Yb-4*f* prácticamente no afecta las contribuciones en la esfera del Cd. Por otra parte, la adición de un electrón en la celda aumenta la contribución relativa de  $V_{zz}^{dd}$  (de acuerdo con el llenado del nivel de impureza con carácter  $d$ ), pero disminuye  $V_{zz}^{pp}$ , de forma tal que  $V_{zz}$  permanece aproximadamente sin cambios. Estos resultados son representativos de los casos  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  estudiados, con la excepción del caso  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , para el cual según se mostró en la Tabla 8.3 la magnitud de  $V_{zz}^C$  se duplica al llenar el nivel aceptor.

A diferencia del resto de los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  abordados, como se mencionó, el caso  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  es similar al de las bixbyitas no lantánidas dopadas con Cd estudiadas en el trabajo de Muñoz (2011) ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ ). En estos casos  $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$  se deben mayormente a los estados con carácter  $p$ . Sin embargo, en el caso Cd(C) esta contribución resulta fuertemente afectada al adicionar carga a la celda, cambiando tanto la magnitud como el signo de  $V_{zz}^{pp}$  en todos estos casos, alterando el valor de  $V_{zz}^C$  en forma significativa.

Por último, en el caso  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{:Cd(C)}$  presentado en la Tabla 8.3 la magnitud de  $V_{zz}^C$  cambia significativamente al cambiar el estado de carga de la celda. Nótese que en este caso se produce además un cambio en la dirección de  $V_{zz}^C$ , lo cual resulta consistente con el alto valor de  $\eta^C$  calculado.

#### 8.1.4. $\rho(\mathbf{r})$ en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

En las Figuras 8.6 y 8.7 se presentan proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  para el sistema  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  sobre planos en los que se encuentra la dirección de  $V_{zz}$ . Para el caso Cd(D) se utilizó el plano  $[\bar{1}01]$ , ya usado para el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sin dopar (ver Figura 6.16)<sup>2</sup>. Para el caso Cd(C) se proyectó  $\rho(\mathbf{r})$  según el plano  $[055]$ , dado que la dirección de  $V_{zz}^C$  resultante para el sitio Cd se encuentra sobre este plano.

A fin de apreciar mejor la contribución a  $\rho(\mathbf{r})$  de los estados de energías en el intervalo correspondiente a la banda de valencia se graficó también la proyección de  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  sobre los mismos planos en las Figuras 8.8 y 8.9. Además, se graficó la contribución a  $\rho(\mathbf{r})$  de los estados correspondientes al nivel de impureza ( $\rho^{imp}(\mathbf{r})$ ). De esta manera se tiene una comprobación

<sup>2</sup>Dado que la sustitución de un catión Yb por un átomo Cd se realizó usando la celda de 40 átomos (según se indicó en la Sección 3.3.2), en la Figura 8.6 se observan sobre el plano  $[\bar{1}01]$  2 átomos Cd.

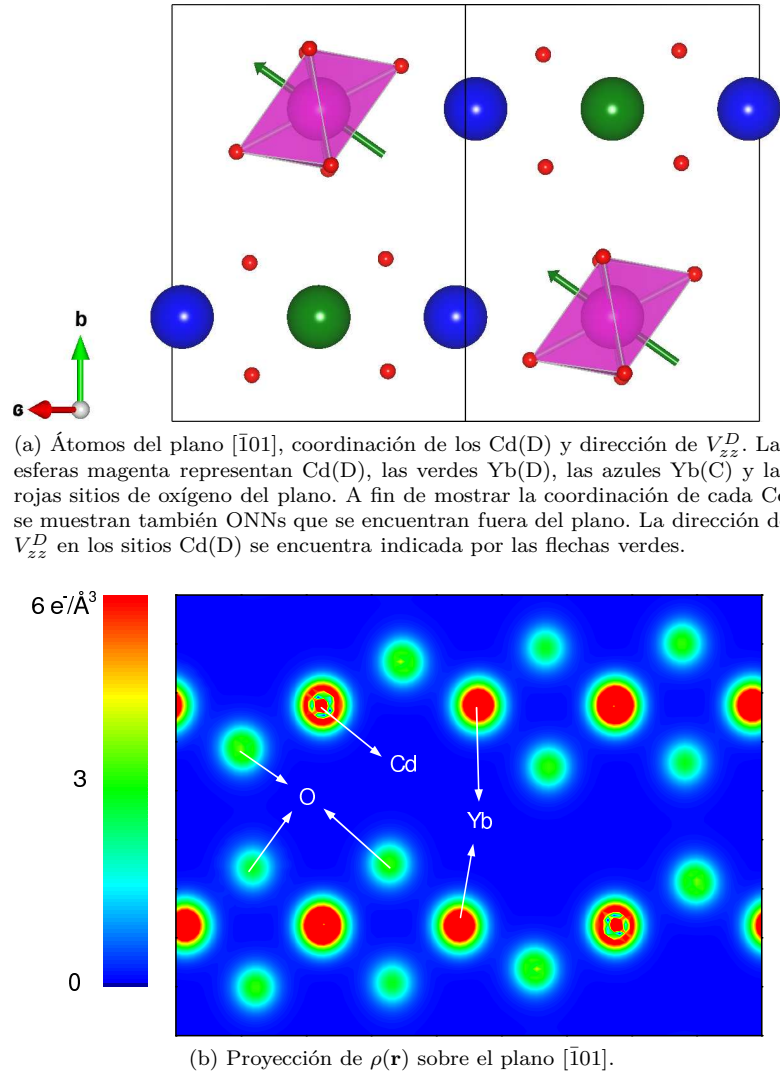


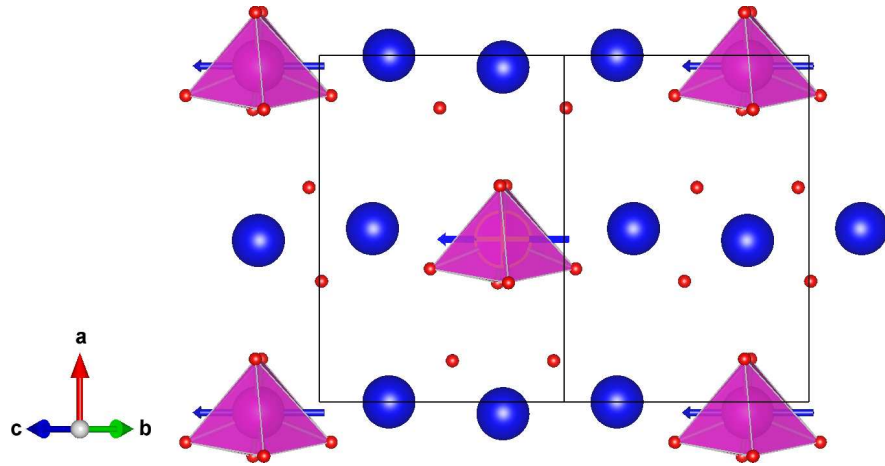
Figura 8.6:  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$ : átomos del plano  $[\bar{1}01]$  y proyección de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el mismo.

gráfica de cómo los estados tipo O-2p contribuyen a la banda de valencia, mientras que aquellos correspondientes al pico de impureza pueden asociarse a orbitales con carácter  $d$  del Cd hibridizados con los O- $p$  de sus primeros vecinos, como se analizó a través de las DOS.

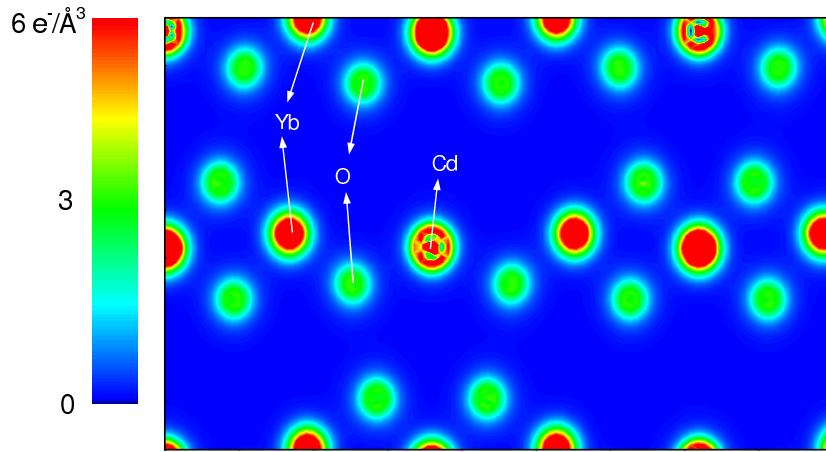
### 8.1.5. GCE en $C\text{-RE}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ : comparación de predicciones con resultados PAC

En la Tabla 8.3 se han incluido junto con las predicciones APW+lo del GCE los resultados experimentales correspondientes, obtenidos mediante PAC, los cuales son los recopilados en la Figura 5.2a. Estas medidas de GCE corresponden a altas temperaturas ( $T > 700$  K) dado que, como se indicó, bajo esta condición mejora la señal PAC.

Como se aprecia en la tabla, en los casos en donde el catión de la red original no involucra una capa electrónica  $4f$  incompleta ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) se encuentra un muy buen acuerdo entre la predicción APW+lo del GCE correspondiente a la celda cargada y la medida



(a) Átomos del plano  $[055]$ , coordinación de los  $\text{Cd}(\text{C})$  y dirección de  $V_{zz}^C$ . Las esferas magenta representan  $\text{Cd}(\text{C})$ , las azules  $\text{Yb}(\text{C})$  y las rojas sitios de oxígeno del plano. A fin de mostrar la coordinación de cada  $\text{Cd}$  se muestran también ONNs que se encuentran fuera del plano. La dirección de  $V_{zz}^C$  en los sitios  $\text{Cd}(\text{C})$  se encuentra indicada por las flechas azules.



(b) Proyección de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el plano  $[055]$ .

Figura 8.7:  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd}(\text{C})$ : átomos del plano  $[055]$  y proyección de  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el mismo.

experimental. En los restantes casos, en los que el catión  $\text{Ln}$  tiene su capa  $4f$  incompleta, dado que la predicción APW+lo del GCE no varía considerablemente con el llenado del nivel de impureza, ambos estados de carga guardan en general el mismo buen acuerdo con las medidas PAC.

Cabe mencionar en este punto que en el trabajo de Lupascu *et al.* (1994) se ha determinado experimentalmente mediante espectroscopía PAC la dirección de  $V_{zz}$  en impurezas  $\text{Cd}$  localizadas en los sitios D y C, usando las muestras monocristalinas  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$ . En tal trabajo se determinó que  $V_{zz}^D$  se encuentra en la dirección  $[1,1,1]$ , mientras que  $V_{zz}^C$  lo hace en la dirección  $[0,-1,1]$ . Las predicciones APW+lo apoyan estas direcciones, puesto que, como se ha presentado en la Tabla 8.3, las direcciones de  $V_{zz}$  prácticamente no dependen del sistema abordado  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . Los cálculos predicen en general, para los casos de celda cargada,  $V_{zz}^C$  en la dirección  $[0,-0.8,1]$ . En los casos de celda neutra la dirección resulta la misma, salvo en los sistemas no lantánidos  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  y en  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , donde el cambio

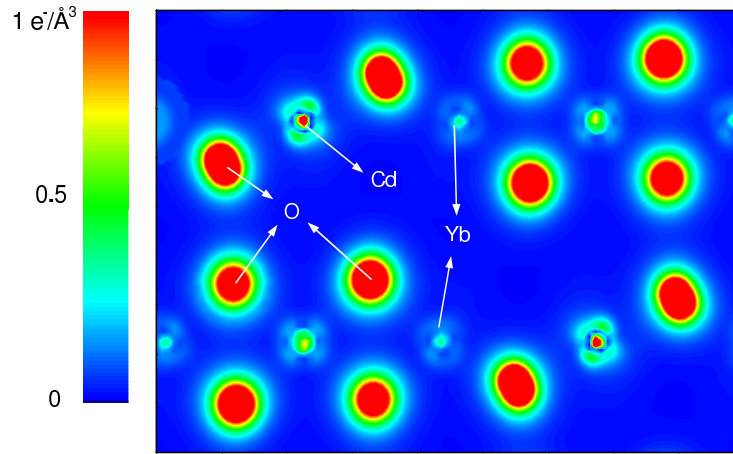
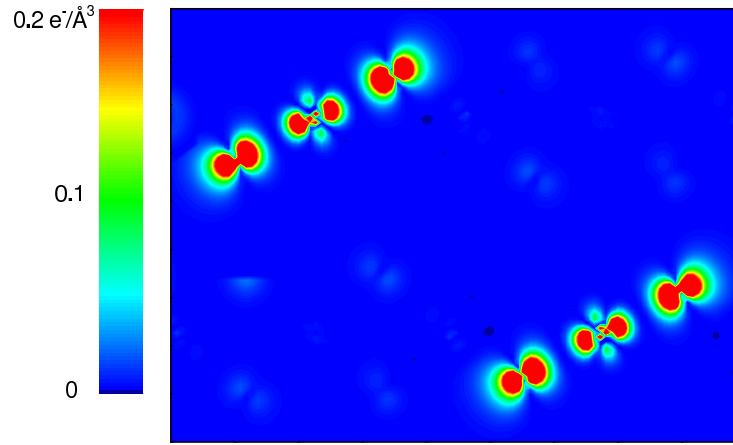
(a) Energías correspondientes a la banda de valencia ( $\rho^{val}(\mathbf{r})$ ).(b) Energías correspondientes al nivel de impureza ( $\rho^{imp}(\mathbf{r})$ ).

Figura 8.8:  $\text{C-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(D)}$ : proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  para estados de distintas energías sobre el plano  $[\bar{1}01]$ .

del estado de carga produce un cambio en el signo  $V_{zz}^C$  y en su dirección (de  $[0, -0.8, 1]$  en la celda cargada a su ortogonal para la celda neutra, con la excepción de  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  donde se da a la inversa, ver Tabla 8.3). La diferencia de estos casos con los restantes sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  está de acuerdo con el alto valor de  $\eta^C$  calculado (lo cual corresponde a  $V_{zz} \approx V_{yy}$ ). De esta manera, para el caso  $\text{Cd(C)}$ , la dirección de  $V_{zz}^C$  puede ser la misma que la determinada para el sitio C de los sistemas puros, o una dirección ortogonal (ver Figuras 6.14b y 6.14c).

En la Figura 8.10 se han graficado las predicciones APW+lo correspondientes a la celda cargada como función del parámetro  $a$  del sesquióxido  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , junto con los resultados experimentales de altas temperaturas. A modo orientativo, en la parte superior del gráfico se indica nombre del catión RE. Como puede apreciarse en la figura, el acuerdo entre estas predicciones y los resultados experimentales es en general muy bueno.

Para esta sonda PAC se observa que el cociente  $|V_{zz}^D/V_{zz}^C|$  aumenta monótonamente con el parámetro  $a$ , de forma tal que se registra un incremento de un 80 % de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  a  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (aumenta de 1.2 a 2). Las predicciones APW+lo en cambio no dan en general un comportamiento monótono para este cociente, teniéndose valores de  $|V_{zz}^D/V_{zz}^C|$  más dispersos.



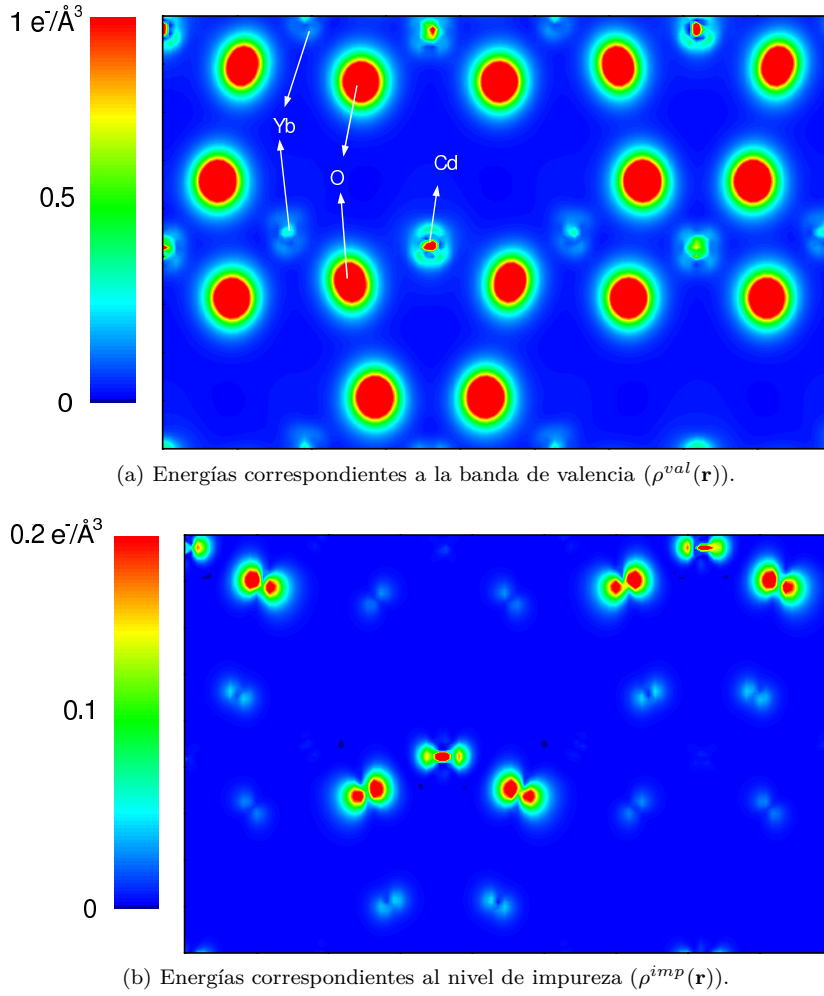


Figura 8.9:  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Cd(C)}$ : proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  para estados de distintas energías sobre el plano  $[055]$ .

Debe mencionarse que, si bien las predicciones correspondientes al caso de la celda cargada ofrecen un mejor acuerdo con los resultados experimentales de GCE a  $T > 700$  K, debe tenerse en cuenta que experimentalmente el GCE puede variar a bajas temperaturas. Un ejemplo de este tipo es el caso de  $V_{zz}^C$  vs.  $T$  en  $C\text{-Lu}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$ , según se presentó en la Figura 5.1b. La dependencia tipo “escalón” de  $V_{zz}^C$  con  $T$  en este sistema ha sido abordada en los trabajos de Errico *et al.* (1999, 2005). Esta dependencia puede ser descrita mediante un modelo de dos estados posibles para la impureza (Forkel *et al.*, 1983), lo cual, en este caso, corresponde a asumir que el GCE medido resulta de un promedio cuántico entre los dos estados de ionización distintos para la impureza en el rango de temperaturas estudiado. En este sentido, en el trabajo de Errico *et al.* (2005) se utilizaron cálculos de primeros principios para describir exitosamente la dependencia de  $V_{zz}^C$  vs.  $T$  en  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$ .

Si se observan los resultados experimentales para  $C\text{-Lu}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$  presentados en la Tabla 8.3 y la Figura 8.10, la medida de  $V_{zz}^C$  reportada en el trabajo de Carbonari *et al.* (1999) se encuentra en muy buen acuerdo con la predicción APW+lo correspondiente al caso de la celda neutra. Esta diferencia con el resultado del trabajo de Errico *et al.* (1999) no se debe a un

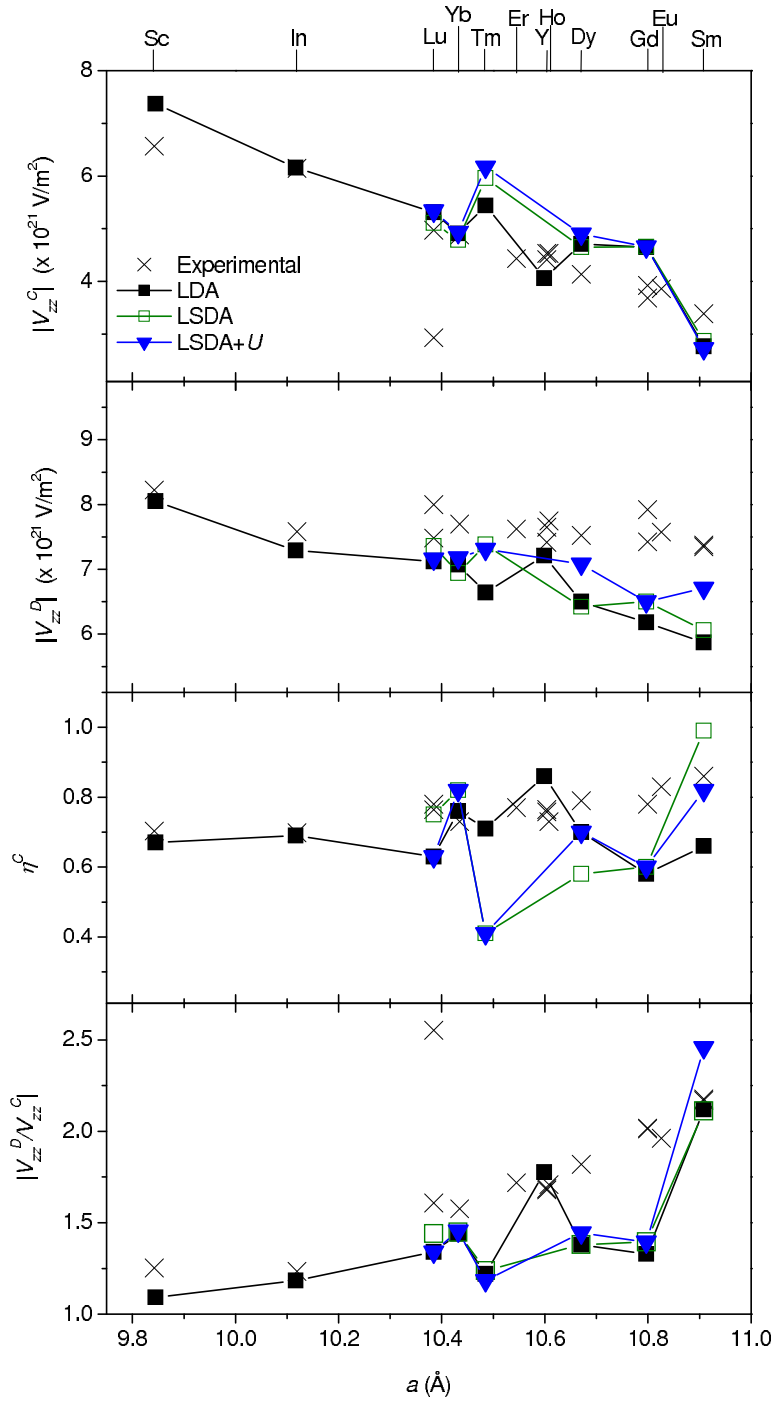


Figura 8.10: Predicciones APW+lo (LDA, LSDA y LSDA+U) y resultados PAC previos de altas temperaturas para  $|V_{zz}^C|$ ,  $|V_{zz}^D|$ ,  $\eta^C$  y  $|V_{zz}^D/V_{zz}^C|$  como función de  $a$  en bixbyitas dopadas  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ . En la parte superior se indica nombre del catión RE.

error experimental, sino que se supone que se trata de situaciones diferentes, de forma tal que Carbonari *et al.* observan a altas temperaturas un GCE similar al de bajas temperaturas de Errico *et al.* (ver Figura 5.1b).

Por último, se estudió la incidencia de los electrones Ln-4*f* en el GCE en el sitio Cd. Como se

señaló, el cálculo del GCE en un sistema  $C\text{-RE}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  requiere variar simultáneamente el catión RE de la red huésped como así también la estructura (parámetro  $a$  y coordenadas internas). Para el caso de la serie lantánida  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , al variar el catión Ln se cambia simultáneamente la cantidad de electrones  $4f$  y la estructura. Dado el volumen de cálculo necesario para realizar nuevas predicciones de GCE en otras bixbyitas dopadas con Cd con la metodología descrita, se utilizó una forma alternativa. A modo de ejercicio teórico, se fijó una estructura  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  y se intercambió el catión Ln por uno que no incluyera electrones  $f$  (como In y La), y se obtuvo que  $V_{zz}$  no cambia significativamente en los sitios Cd. De esta manera se determinó específicamente la incidencia de los electrones  $4f$  en el GCE en el sitio Cd. Por ejemplo, usando la aproximación LDA se obtuvo para el sistema  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , celda cargada,  $V_{zz}^D = 6.50 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $V_{zz}^C = 4.71 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  (Tabla 8.3). Al reemplazar el catión Gd por La se obtuvo  $V_{zz}^D = 6.70 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $V_{zz}^C = 4.71 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ , mientras que al reemplazar Gd por In se obtuvo  $V_{zz}^D = 6.77 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $V_{zz}^C = 4.98 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Estos resultados muestran que el GCE es una magnitud extremadamente local, y que para el caso de sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  dopados con Cd, el GCE en el sitio de la impureza prácticamente no depende de los cationes Ln de la red. En consecuencia, es el parámetro de red  $a$  quien determina principalmente las magnitudes de  $V_{zz}$  en los sitios de impureza. Sin embargo, dado que  $a$  depende del catión Ln de la red, resulta adecuado decir que existe una dependencia indirecta del GCE con Ln. Estos resultados sugieren entonces que podrían extrapolarse las predicciones teóricas de la Figura 8.10 para estimar valores de  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$  en otros sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  no estudiados.

## 8.2. Predicciones en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

En el caso de la fase A se tienen dos cationes por celda unidad, por lo que la simple sustitución de un átomo Ln por Cd no garantiza una baja dilución de la impureza en la red huésped. Es por ello que en estos casos se recurrió al método de la supercelda, construyendo celdas de mayores dimensiones a partir de la celda original, presentada en el Capítulo 2. A fin de optimizar la relación entre dilución de la impureza y tiempo de cálculo se trabajó con una celda de dimensiones  $2a \times 2b \times 2c$  (dilución 1:16), con una distancia entre impurezas de  $2a$  (unos  $8 \text{ \AA}$  para los casos estudiados). Esta distancia entre impurezas es del orden de la utilizada previamente en la estructura bixbyita, y resultó adecuada para la descripción de los sesquióxidos abordados.

Se trabajó con los parámetros de red experimentales ( $a_{exp}$  y  $c_{exp}$ , ver Tabla 6.6), con 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin y con  $RK_{max} = 7$ . A su vez se tuvieron en cuenta los estados de carga de la celda neutra y cargada. Se asumió que durante la relajación de la estructura se preserva la simetría puntual de la celda sin relajar. En estos casos, la sustitución de un átomo Ln por uno Cd genera una supercelda con 20 sitios inequivalentes.

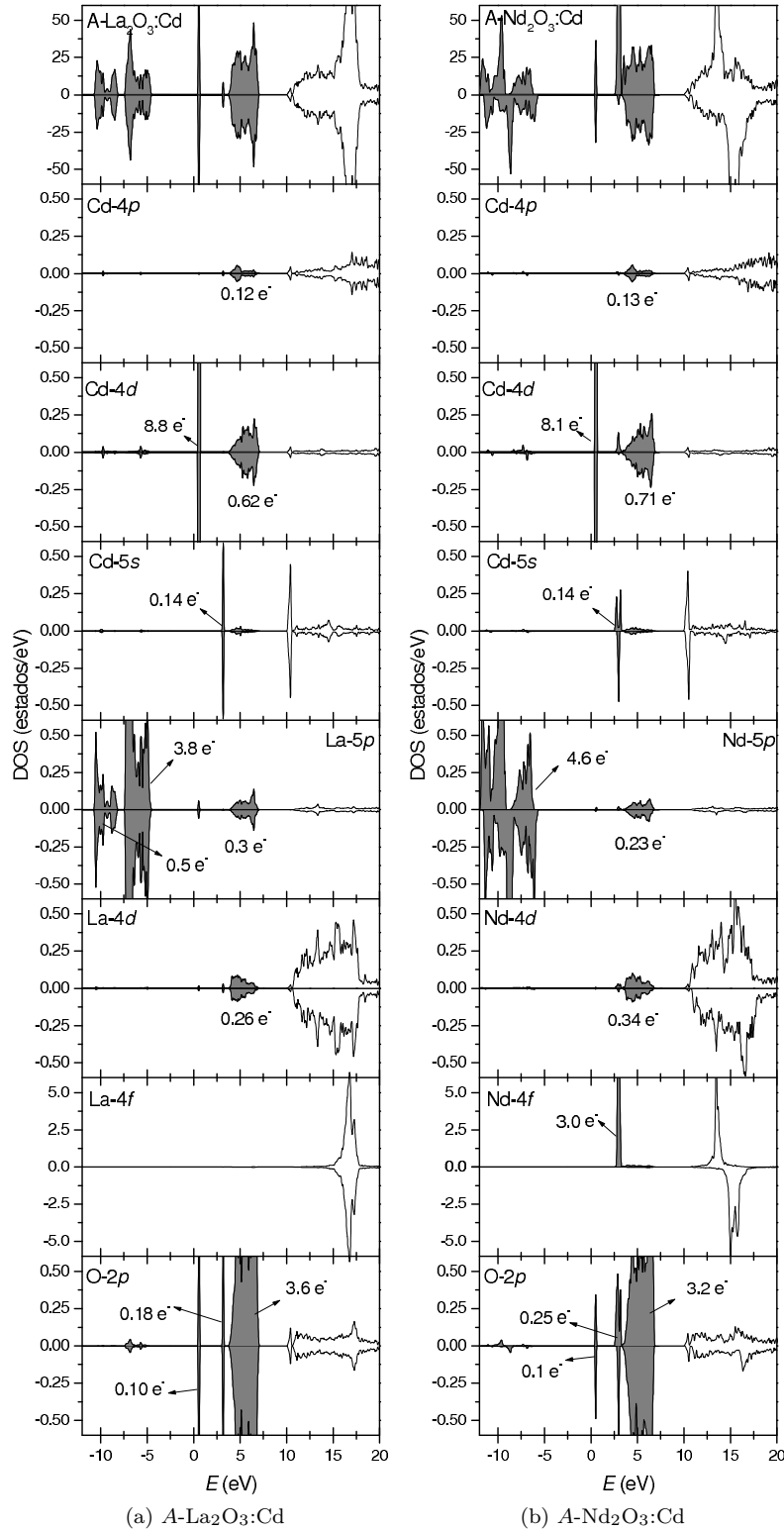


Figura 8.11: DOS y PDOS obtenidas con la aproximación LSDA+ $U$  ( $U = 0.8$  Ry), celdas cargadas. El área sombreada indica estados ocupados.

### 8.2.1. DOS en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

A diferencia de las bixbyitas dopadas con Cd, aquí no se distingue que con la incorporación de la impureza aparezca un nivel aceptor en las DOS separado de la banda de valencia (ver

Celda	Estado	Aprox.	$\text{La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$	$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$
No relajada			2.37, 2.45, 2.72	2.31, 2.40, 2.65
Relajada	Neutra	LSDA	2.19, 2.37, 3.27	2.20, 2.41, 3.08
		LSDA+ $U$	2.19, 2.35, 3.18	2.17, 2.43, 3.03
	Cargada	LSDA	2.21, 2.36, 3.19	2.20, 2.43, 3.06
		LSDA+ $U$	2.21, 2.37, 3.20	2.19, 2.44, 3.02

Tabla 8.5: Predicciones LSDA y LSDA+ $U$  para  $d_{NN}$  (en Å) en  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  según las distintas estructuras y estados de carga.

la Figura 6.26b para comparar con los correspondientes sistemas puros). En estos casos, los estados aceptores contribuyen muy levemente a la parte superior de la banda de valencia (están integrados a la misma). A modo de ejemplo, en la Figura 8.11 se presentan las DOS y sus distintas proyecciones para ambos sistemas,  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , usando la aproximación LSDA+ $U$  (con  $U = 0.8$  Ry sobre los orbitales Ln-4 $f$ ) en el caso de la celda cargada. En estos casos se aprecia que el átomo Cd introduce una banda estrecha de carácter Cd-4 $d$  por debajo de la banda de valencia (al que contribuyen todas las simetrías  $d$ ), como así también un pico con carácter 5 $s$  en el fondo de la banda de conducción (lo cual está de acuerdo con la configuración electrónica del Cd: [Kr] 4 $d^{10}$  5 $s^2$ ). Los estados O-2 $p$  contribuyen principalmente a la banda de valencia, a la que, en el caso  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ , contribuyen también los estados Nd-4 $f$  ocupados, los cuales se encuentran en el fondo de la banda por haberse elegido  $U = 0.8$  Ry.

### 8.2.2. Relajación de las estructuras $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

En la Tabla 8.5 se encuentran las predicciones para las distancias  $d_{NN}$  en el sitio de la impureza Cd cuando reemplaza un catión Ln en las superceldas correspondientes a los sistemas  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Se presentan los valores correspondientes a las estructuras sin relajar y relajadas (resultantes de la minimización de las fuerzas atómicas), obtenidas para los dos estados de carga analizados, con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ . Los valores de  $d_{NN}$  reportados en la tabla corresponden a los tres posibles de acuerdo con la coordinación NN= 7 del sitio (ver la Figura 2.3a), y han sido ordenados de forma tal que el primer y tercer valor listado tienen multiplicidad 3. Como puede verse, ambas aproximaciones utilizadas predicen prácticamente los mismos resultados en cada caso. La relajación de la estructura produce para ambos sistemas importantes cambios en los valores de  $d_{NN}$ : los 3 ONN más cercanos a la impureza se acercan, disminuyendo la distancia correspondiente en un 7 %, mientras que los 3 ONN más distantes se alejan, incrementando en un 15 % sus distancias. De esta forma aumenta la distancia promedio  $\langle d_{NN} \rangle$  en un 5 % al relajar la estructura.

### 8.2.3. GCE en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

Al considerar las relajaciones estructurales presentadas en la Tabla 8.5 se verifica que las mismas producen un drástico cambio en la magnitud de  $V_{zz}$ , como se resume en la Tabla 8.6. De esta manera, al relajar la estructura  $V_{zz}$  se incrementa en un 250 %. Recuérdese que para

Celda	Estado	Aprox.	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd
No relajada	Neutra	LSDA	3.94	4.01
		LSDA+ <i>U</i>	4.22	4.65
	Cargada	LSDA	4.01	3.85
		LSDA+ <i>U</i>	4.11	4.71
	Relajada	Neutra	LSDA	12.89
LSDA+ <i>U</i>			12.60	14.20
Cargada		LSDA	10.87	11.54
		LSDA+ <i>U</i>	11.33	13.61
Experimental (Lupascu <i>et al.</i> , 1996)			13.9(1)	13.4(7)

Tabla 8.6: Predicciones LSDA y LSDA+*U* para  $V_{zz}$  (en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>) en *A*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd y *A*-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd según las distintas estructuras y estados de carga. Los resultados experimentales de la última fila corresponden a mediciones realizadas a  $T_{amb}$ , con  $\eta = 0.10(1)$  y  $0.09(1)$  para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd y Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd, respectivamente.

Estado	Aprox.	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cd		
		<i>pp</i>	<i>dd</i>	total	<i>pp</i>	<i>dd</i>	total
Neutra	LSDA	11.55	1.84	12.89	10.65	1.32	11.69
	LSDA+ <i>U</i>	10.96	1.96	12.60	12.50	2.01	14.20
Cargada	LSDA	9.72	1.38	10.87	10.25	1.28	11.54
	LSDA+ <i>U</i>	10.15	1.50	11.33	11.47	1.74	13.61

Tabla 8.7: Contribuciones mayoritarias a  $V_{zz}$  en *A*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd y *A*-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd para los distintos estados de carga, en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

esta estructura  $\eta = 0$  en el sitio catiónico, y que  $V_{zz}$  se orienta según la dirección  $[0,0,1]$ . A su vez, se observa que, a estructuras relajadas, la incorporación de la carga adicional en la celda disminuye el valor de  $V_{zz}$ .

En la Tabla 8.7 se detallan las contribuciones principales tipo *p* y tipo *d* a  $V_{zz}$ . La contribución mixta *sd* resulta menor a  $4 \times 10^{20}$  V/m<sup>2</sup>, mientras que la contribución *ff* es nula. Puede verse en esta tabla que la incorporación del parámetro *U* en los orbitales Ln-4*f* prácticamente no afecta las contribuciones al gradiente en la esfera del Cd. Además, la adición de un electrón en la celda disminuye las contribuciones  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{dd}$ , de forma tal que  $V_{zz}$  disminuye, como ya se mostró en la Tabla 8.6.

Las predicciones APW+lo se encuentran en excelente acuerdo con las determinaciones experimentales de  $V_{zz}$ . En la Tabla 8.6 se han incluido los resultados de medidas PAC con la sonda (<sup>111</sup>In→<sup>111</sup>Cd) realizadas a  $T_{amb}$  en estos compuestos, los cuales han sido extraídos de los trabajos de Lupascu *et al.* (1993, 1996).

#### 8.2.4. $\rho(\mathbf{r})$ en *A*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd y *A*-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd

En las Figuras 8.12 y 8.13 se han graficado las proyecciones de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  y de la densidad  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  para estos sistemas sobre los planos  $[110]$  y  $[001]$ , en los cuales se encuentra la impureza<sup>3</sup>. En el caso *A*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cd (Figura 8.12) para los estados de valencia considerados se tiene una alta densidad electrónica sobre las esferas Cd, de acuerdo con la presencia de los

<sup>3</sup>Estos planos son los mismos que los usados en la Sección 6.6.2 al tratar el sistema *A*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro.

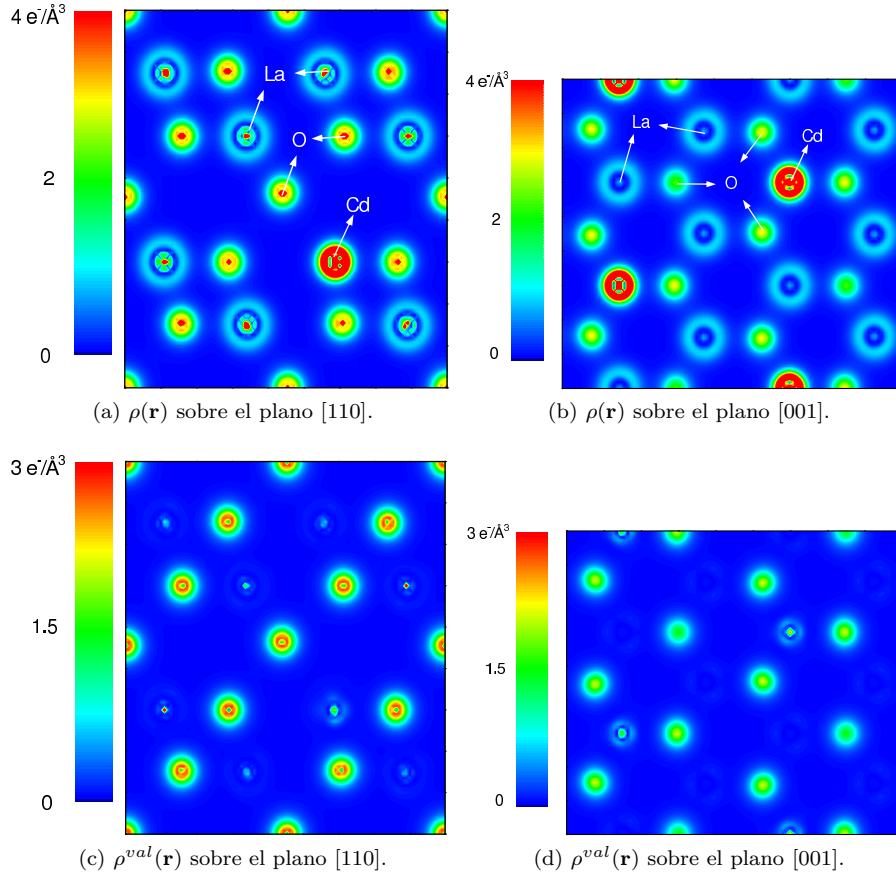


Figura 8.12:  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ : proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  sobre los planos  $[110]$  y  $[001]$  en los que se encuentra la impureza.

electrones  $\text{Cd-}4d$  (ver PDOS en Figura 8.11a). Para el sistema  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  se tienen además los electrones  $4f$  en las esferas de los átomos Nd, los cuales dan la diferencia más importante respecto de las proyecciones del sistema anterior.

Al analizar las proyecciones de  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  se deduce que, al igual que se vio en las DOS, en estos sistemas son los estados de los oxígenos los que contribuyen mayormente a la banda de valencia, con una pequeña contribución de los Cd (ver Figuras 8.12c y 8.12d), y en el caso particular  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  se tiene además una importante contribución de los estados  $\text{Nd-}4f$  (ver Figuras 8.13c y 8.13d).

Por último, si bien en este Capítulo se compararon algunas predicciones APW+lo para los sistemas dopados con Cd con las correspondientes a los casos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  del Capítulo anterior, una discusión más general de todos los resultados se realizará en el Capítulo 10.

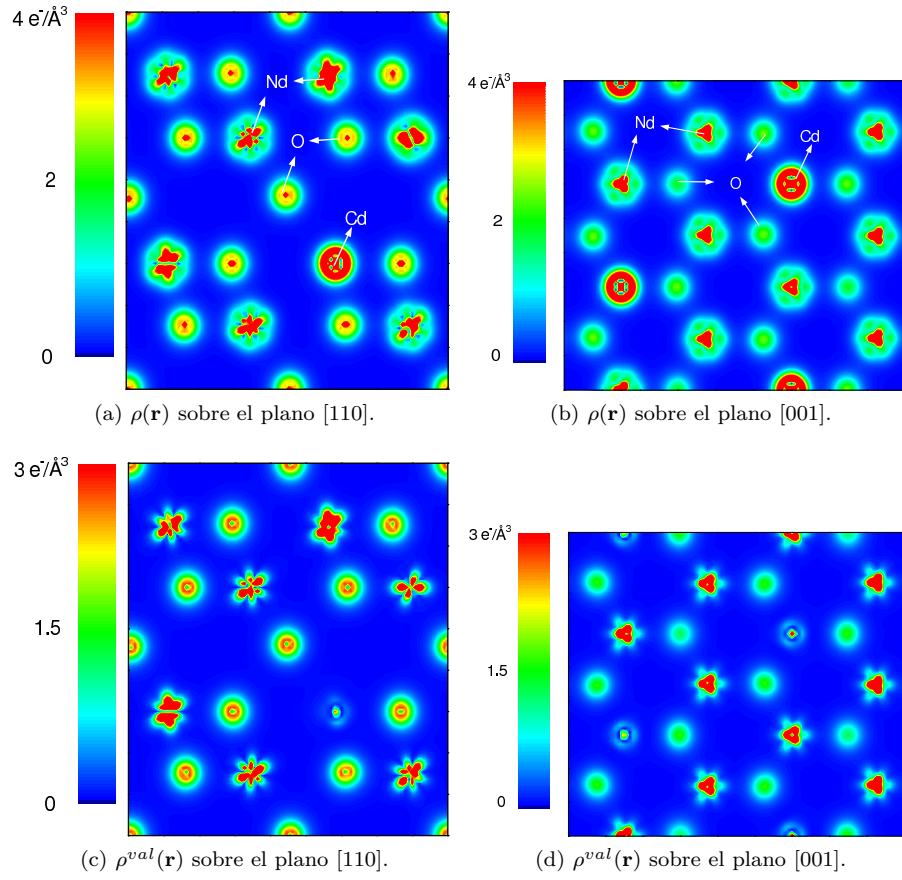


Figura 8.13:  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ : proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  sobre los planos  $[110]$  y  $[001]$  en los que se encuentra la impureza.



## Capítulo 9

# Medidas PAC y cálculos

## APW+lo en sistemas $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

En este Capítulo se presentan resultados experimentales y predicciones teóricas correspondientes a algunos de los sesquióxidos dopados con impurezas Ta.

Primeramente se presentarán resultados de las nuevas determinaciones PAC en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3$  con la sonda  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$ , a fin de estudiar en detalle el GCE en los sitios de impureza de estos compuestos y contrastarlos con las determinaciones experimentales reportadas en la literatura (ver Sección 5.2.1). Se presentará además un estudio sistemático de primeros principios obtenidos del GCE para sesquióxidos de estructura bixbyíta dopados con Ta, similarmente a como se hizo en el Capítulo anterior para el caso de la impureza Cd, analizando en este caso los sistemas  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ , como así también distintos sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$  dopados con Ta.

El estudio PAC y *ab initio* del GCE se repetirá luego para los sesquióxidos de fase A,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , discutiendo en cada caso los resultados obtenidos y comparándolos con las predicciones teóricas.

### 9.1. Medidas PAC en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$

#### 9.1.1. Medidas en $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$

En la Figura 9.1 se muestran los espectros  $R(t)$  medidos a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ), luego de la implantación (y antes de los tratamientos térmicos indicados en la Sección 4.3.3) y luego de los distintos tratamientos térmicos (realizados sobre la muestra a la temperatura  $T_{tt}$ ), junto con las transformadas de Fourier correspondientes. Se ajustaron dos interacciones hiperfinas (denominadas D y C), las cuales contribuyen en más del 85 % al espectro. Los parámetros hiperfinos correspondientes a los ajustes de la expresión 4.15 se encuentran en la Tabla 9.1 al final de esta Sección.

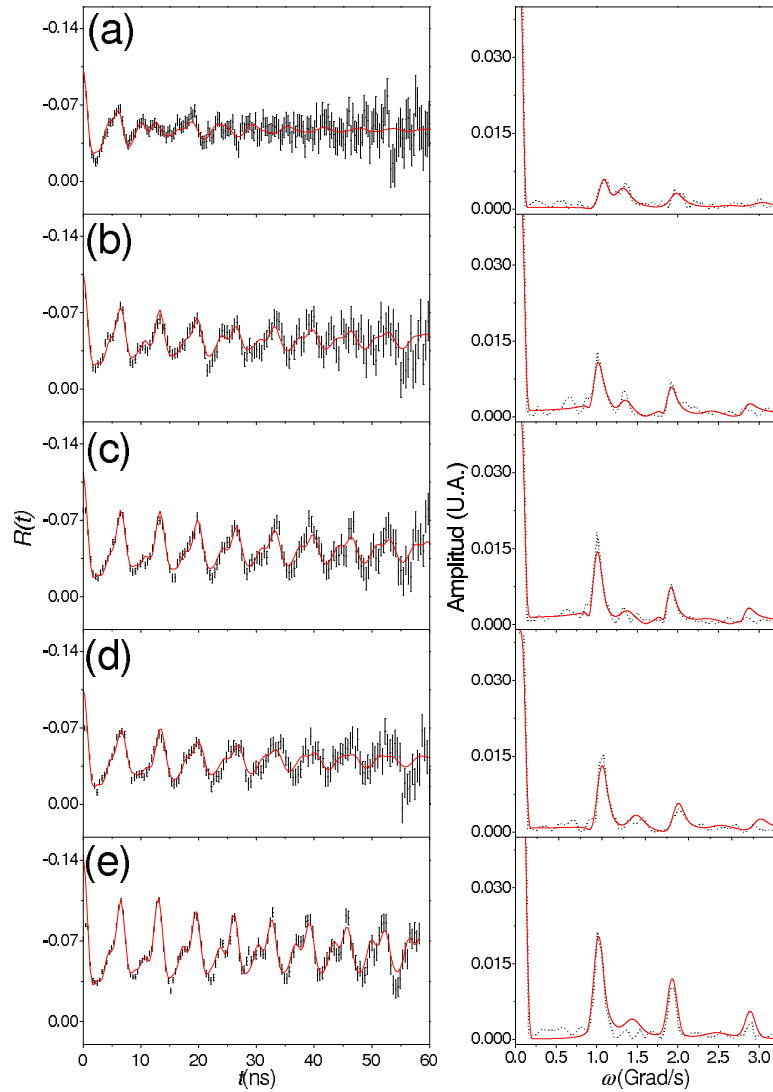


Figura 9.1: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) para  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  medidos a  $T_{\text{amb}}$  a) luego de la implantación y b)-e) luego de tratamientos térmicos en aire durante una hora a  $T_{\text{tt}} = 400, 900, 1000$  y  $1100$  °C, respectivamente. Las líneas continuas corresponden a los ajustes por cuadrados mínimos de la ecuación 4.15 a los espectros  $R(t)$ . La línea continua en cada espectro de Fourier es la transformada del ajuste del espectro  $R(t)$  respectivo.

En la Figura 9.2 se muestra una selección de los espectros  $R(t)$  y sus respectivas transformadas de Fourier correspondientes a la serie de mediciones PAC en función de la temperatura  $T$ , realizada luego del cuarto tratamiento térmico de 1 hora a  $T_{\text{tt}} = 1100$  °C. Los parámetros hiperfinos correspondientes se encuentran en la Tabla 9.2. Todos estos parámetros muestran en general un comportamiento continuo sobre el rango de temperaturas estudiado (ver Figura 9.3). Los valores de  $\eta$  para ambas interacciones hiperfinas presentan un comportamiento casi constante, mientras que  $\omega_Q$  es decreciente con  $T$ .

Tanto en las mediciones realizadas a  $T_{\text{amb}}$  luego de cada tratamiento térmico como en las realizadas a diferentes  $T$  se tienen espectros  $R(t)$  con dos interacciones bien definidas (en general  $\delta$  no supera el 7 %). En el caso de la medición a  $T_{\text{amb}}$  posterior al último tratamiento térmico

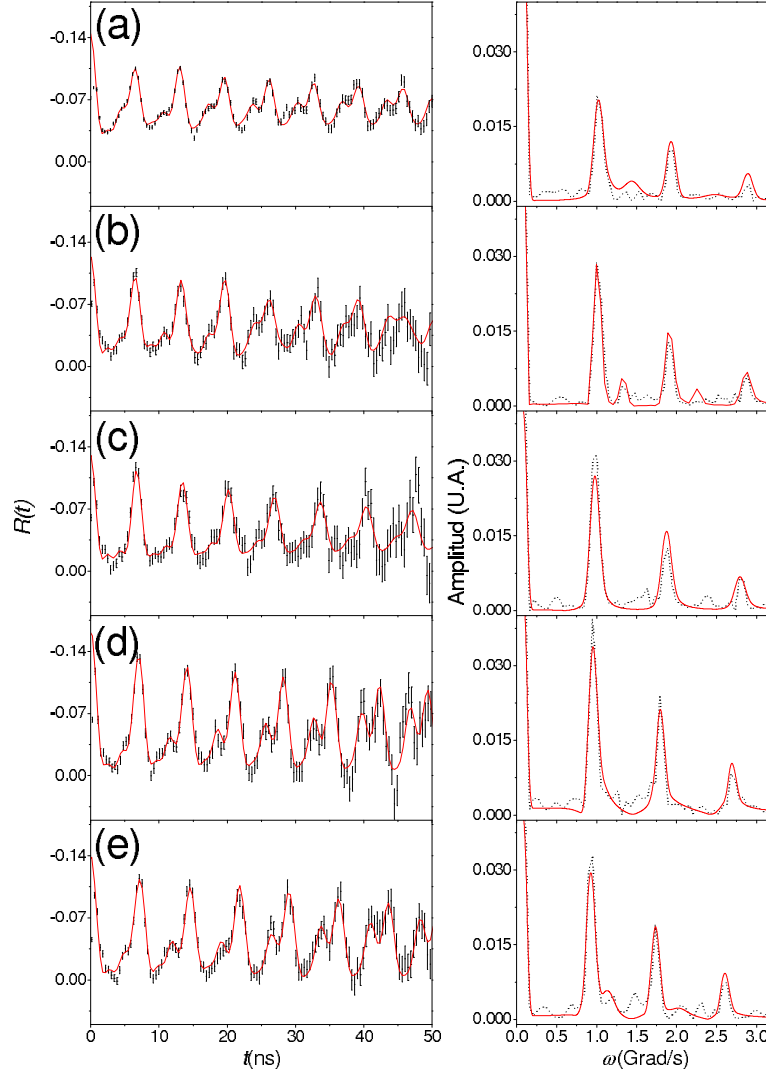


Figura 9.2: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) para  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  medidos a a)  $T_{\text{amb}}$ , b)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , c)  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , d)  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y e)  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las líneas continuas corresponden a los ajustes.

( $T_{\text{tt}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se verifica que para la interacción D la distribución de frecuencias  $\delta$  disminuye significativamente respecto del valor encontrado en la primer medición (luego de implantar), lo cual indica una exitosa eliminación del daño por radiación. En tal caso también  $\eta$  se reduce a un valor cercano a cero, lo cual está de acuerdo con la geometría del sitio catiónico D. En cambio, el valor de  $\eta$  de la interacción C es mayor (cercano a 1 para varios valores de  $T$ ), lo que corresponde a una estructura local más asimétrica. En base a la geometría de los sitios de la estructura bixbyíta y a los parámetros determinados en estos experimentos resulta adecuado asignar las interacciones llamadas D y C a la sonda sustitucional en los sitios cristalográficos D y C de la estructura, respectivamente. En este sentido, la dependencia continua con  $T$  de los parámetros hiperfinos graficados en la Figura 9.3 es un comportamiento típico para las sondas localizadas en los sitios sustitucionales (ver por ejemplo Shitu (1995), o los casos descritos en el Capítulo 5). Además, con esta asignación se respeta que  $V_{zz}^D > V_{zz}^C$ , como sucede en general

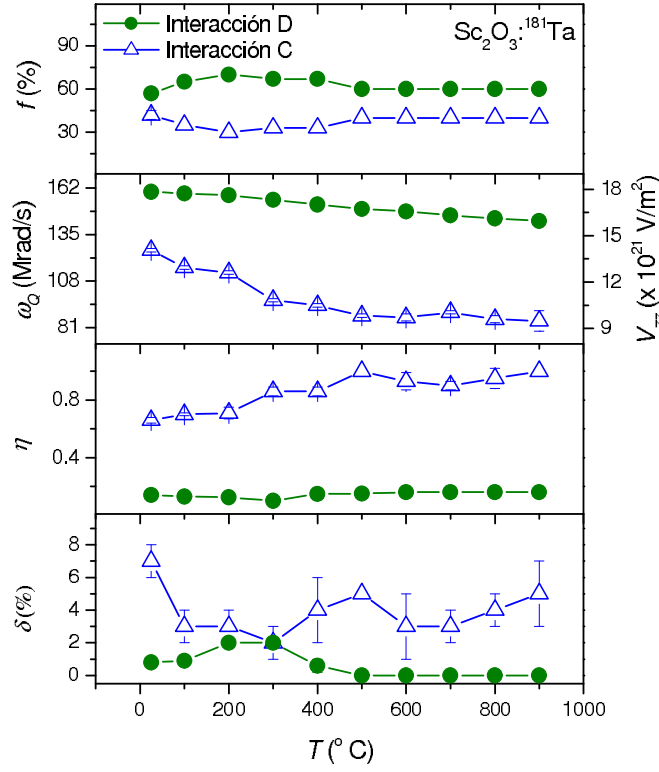


Figura 9.3: Fracciones relativas y parámetros hiperfinos en función de la temperatura  $T$  obtenidos para  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$ .

en el resto de las bixbyitas dopadas (ver Figura 5.2b).

En cuanto a la abundancia relativa, no se observa una ocupación homogénea de los sitios C y D de la estructura bixbyita perfecta, según la cual  $f_C/f_D = 3$ . En este caso  $f_C/f_D \approx 0.7$ . Este comportamiento “anómalo” está sin embargo de acuerdo con las mediciones realizadas previamente en  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  (Errico, 2002; Rentería *et al.*, 1998).

Este procedimiento completamente fenomenológico de asignación de las interacciones encontradas para la impureza  $^{181}\text{Ta}$  sustitucionalmente localizada en sitios de catión es el habitualmente utilizado en el ámbito de la espectroscopía PAC. Mediante este método se han reportado previamente para este sistema los valores  $|V_{zz}^C| = 14.1(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ ,  $|V_{zz}^D| = 17.9(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ ,  $\eta^C = 1.00(6)$  y  $\eta^D = 0.16(1)$  (Rentería *et al.*, 1998). Según los resultados presentados en esta Sección, las nuevas determinaciones PAC para  $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$  no distan de los valores previos (el mejor acuerdo con los resultados del trabajo de Rentería *et al.* se tiene para las medidas a  $T = 25 ^{\circ}\text{C}$ , según puede apreciarse en la Tabla 9.2). Sin embargo, debe destacarse que en las nuevas medidas se registró una disminución del valor  $\eta^C$  respecto del valor previo. Luego de presentar las predicciones APW+lo correspondientes se realizará una discusión más global de estos resultados.

Por último, debe mencionarse que pueden realizarse ajustes de los espectros PAC utilizando dos interacciones hiperfinas adicionales, como se reportó en el trabajo de Errico (2002), las cuales resultan minoritarias. Estas nuevas interacciones son prácticamente independientes de la temperatura  $T$  y se encuentran caracterizadas por frecuencias cuadrupolares de 250 y 60

Mrad/s, y valores de  $\eta$  de 1.00 y 0.5, respectivamente. Cada una de ellas tiene distribuciones  $\delta$  no mayores a 10 %, de forma tal que la contribución conjunta de las interacciones minoritarias al espectro  $R(t)$  no supera el 15 %, y con ellas no se mejora sensiblemente el ajuste (a diferencia del caso reportado por Errico (2002), en donde interacciones de este tipo resultaron imprescindibles). De esta manera se concluyó que para la muestra preparada para esta Tesis la implantación de la sonda PAC en sitios sustitucionales de catión resultó mas efectiva que en el caso previo.

$\text{Sc}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow) ^{181}\text{Ta}$										
$T_{tt}$	Interacción D					Interacción C				
	$f_D$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$	$f_C$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$
Sin tratar	58(1)	165.0(4)	0.25(5)	4.4(8)	18.4(4)	42(2)	122.7(5)	1.00	7(3)	13.7(3)
400	52(2)	157.6(5)	0.14(1)	1.4(4)	17.6(4)	48(2)	119(2)	1.00	3(1)	13.3(3)
900	57(3)	157.2(4)	0.14(1)	1.4	17.5(4)	43(2)	119(2)	0.67(3)	7(2)	13.3(3)
1000	50(1)	155.5(6)	0.16(2)	2.2(4)	17.3(4)	50(2)	121(1)	0.62(2)	7(1)	13.5(3)
1100	57(3)	159.9(2)	0.141(6)	0.8(2)	17.8(4)	43(3)	126(1)	0.66(2)	7(1)	14.1(3)

Tabla 9.1: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones ajustadas en  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  luego de los tratamientos térmicos a  $T_{tt}$  (ajustes de los espectros  $R(t)$  de la Figura 9.1).  $T_{tt}$  está expresada en °C,  $f$  y  $\delta$  en %,  $\omega_Q$  está expresada en Mrad/s y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Este último se determinó según la expresión C.10 (Apéndice C) usando el valor  $Q=2.36(5)$  b (Tabla 4.1). La primer fila corresponde al ajuste de la muestra sin tratamiento térmico. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

$\text{Sc}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow) ^{181}\text{Ta}$										
$T$	Interacción D					Interacción C				
	$f_D$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$	$f_C$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$
25	57(3)	159.9(2)	0.141(6)	0.8(2)	17.8(4)	43(3)	126(1)	0.66(2)	7(1)	14.0(3)
100	65	158.9(4)	0.13(1)	0.9(2)	17.7(4)	35	116(1)	0.70(1)	3(1)	12.9(3)
200	70	157.9(5)	0.125(2)	2.0(1)	17.6(4)	30	113(1)	0.71(4)	3(1)	12.6(3)
300	67	155.2(3)	0.10(2)	2.0(2)	17.3(4)	33	97(1)	0.86(3)	2(1)	10.8(2)
400	67	152.5(1)	0.147(5)	0.6(4)	17.0(4)	33	94(1)	0.86(3)	4(2)	10.5(2)
500	60	150.0(3)	0.15(1)	0.0	16.7(4)	40	88(1)	1.00	5.0	9.8(2)
600	60	148.5(4)	0.16(2)	0.0(3)	16.6(4)	40	87(2)	0.93(6)	3(2)	9.7(2)
700	60	146.3(2)	0.16(2)	0.0(2)	16.3(3)	40	90(1)	0.90(3)	3(1)	10.0(2)
800	60	144.5(2)	0.16(1)	0.0(1)	16.1(3)	40	86(2)	0.95(7)	4(1)	9.6(2)
900	60	143.0(2)	0.16(1)	0.0(1)	16.0(3)	40	85(6)	1.00	5(2)	9.5(2)

Tabla 9.2: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones en  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  para las medidas a temperatura  $T$  (algunos de los espectros  $R(t)$  se graficaron en la Figura 9.2).  $T$  está expresada en °C,  $f$  y  $\delta$  en %,  $\omega_Q$  en Mrad/s y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

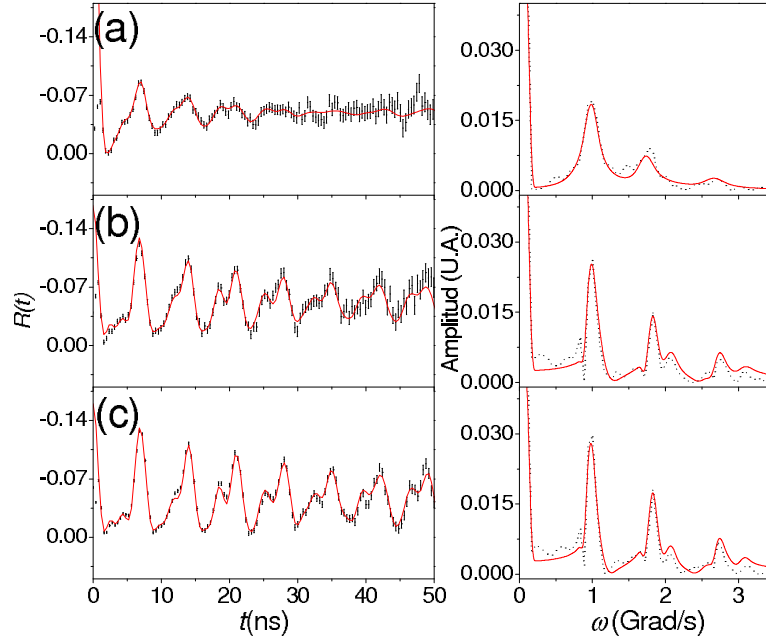


Figura 9.4: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) para  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  medidos a  $T_{amb}$  a) luego de la implantación y b) y c) luego de tratamientos térmicos al aire durante una hora a  $T_{tt} = 600$  y  $1000$  °C, respectivamente. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes por cuadrados mínimos de la ecuación 4.15 a los espectros  $R(t)$ . La línea continua en cada espectro Fourier es la transformada del ajuste del espectros  $R(t)$  respectivo.

### 9.1.2. Medidas en $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$

En la Figura 9.4 se muestran los espectros  $R(t)$  medidos a  $T_{amb}$  para esta muestra luego de la implantación (y antes de los tratamientos térmicos) y luego de los tratamientos a  $T_{tt} = 600$  y  $1000$  °C. En el primer caso se tiene una interacción mayoritaria ( $f = 91(6)\%$ ) con  $\delta = 95\%$ , de parámetros  $V_{zz} = 13(2) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y  $\eta = 0.6(2)$ . Luego de los tratamientos pudieron ajustarse dos interacciones hiperfinas bien definidas ( $\delta < 3\%$ ), llamadas D y C. Los parámetros hiperfinos correspondientes se hallan en la Tabla 9.3. Se aprecia que con los distintos tratamientos  $f_C$  aumenta mientras  $f_D$  disminuye, de forma tal que en todos los casos  $f_C/f_D > 2$ . A su vez,  $\delta$  disminuye levemente, y los parámetros  $V_{zz}$  y  $\eta$  de ambas interacciones permanecen prácticamente sin cambios.

Similarmente al caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , la asignación de las interacciones se realizó considerando la geometría de los sitios catiónicos de la estructura y los parámetros hiperfinos determinados. De esta manera, considerando la buena definición de las interacciones (valores de  $\delta$  bajos), la presencia de una interacción con  $\eta = 0$  (atribuida a la impureza en el sitio D) y que  $V_{zz}^D > V_{zz}^C$ , como en el resto de las bixbyitas dopadas con  $^{111}\text{Cd}$  y  $^{181}\text{Ta}$ , resulta clara la asignación de las interacciones denominadas D y C a sondas sustitucionales en los sitios cristalográficos D y C de la estructura, respectivamente.

Las nuevas determinaciones PAC del GCE en  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  resultan muy distintas de las realizadas previamente. En este sentido, los parámetros hiperfinos presentados son muy diferentes de los reportados en el trabajo de Rentería *et al.* (1997), en el cual fue necesario el ajuste

de cuatro interacciones hiperfinas al espectro, obteniéndose  $V_{zz}^D = 16.35(2) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ ,  $V_{zz}^C = 12.4(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $\eta^C = 0.6(1)$ . En cambio, en el trabajo previo de Vercesi *et al.* (1993) se ajustaron al espectro  $R(t)$  dos interacciones con parámetros hiperfinos similares a las del experimento aquí presentado (obteniéndose para  $V_{zz}$  y  $\eta$  los valores  $16.4(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $0.11(1)$ , y  $16.2(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  y  $0.35(1)$ , respectivamente). En tal caso, la similitud de los parámetros de ambas interacciones (en particular la similitud en  $\eta$ ) se asoció tentativamente con un cambio estructural importante en el entorno de las impurezas, de forma tal de tener entornos similares para los casos Ta(D) y Ta(C). Dada la diferencia entre los resultados de Vercesi *et al.* y los de Rentería *et al.*, puede decirse que ha existido una controversia en la interpretación de los resultados PAC en  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ . La diferencia mas importante entre los mismos se debe al valor de  $\eta^C$ , el cual, a excepción del caso de Vercesi *et al.*, usualmente se ha considerado mayor que 0.5 en base a la geometría de los sitios catiónicos. La nueva medida PAC aquí presentada resuelve esta controversia, puesto que en este caso se tienen solamente dos interacciones y, como se verá, el valor  $\eta^C \approx 0.1$  se encuentra respaldado por el cálculo APW+lo. Debe señalarse en este punto que en el trabajo de Rentería *et al.* se ajustaron cuatro interacciones hiperfinas al espectro  $R(t)$  (para un conjunto amplio de muestras de distinta naturaleza), dos de las cuales tienen parámetros similares a los aquí presentados en la Tabla 9.3. Sin embargo, dado que Rentería *et al.* consideraron que debía cumplirse que  $\eta^C$  adoptase un valor alto, en su trabajo la interacción con  $\eta \approx 0.1$  fue asociada a un entorno de la sonda distinto al del sitio C.

Por otro lado, debe destacarse que en las nuevas medidas, luego de los tratamientos térmicos, se tiene  $f_C/f_D > 2$ , alcanzándose  $f_C/f_D \approx 5$  para  $T_{tt} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual representa una mejora en la interpretación del espectro PAC respecto del caso de Rentería *et al.*, donde  $f_C/f_D < 1$ .

A la luz de la sistemática presentada en la Figura 5.2b y a la controversia en la interpretación de los espectros  $R(t)$  mencionada, se justificó la necesidad de las nuevas medidas PAC descritas, las que, analizadas junto con el apoyo las predicciones APW+lo, permiten un estudio más detallado del GCE.

Los nuevos resultados experimentales aquí presentados, como así también las predicciones APW+lo que se detallarán en la Sección 9.2, las cuales respaldan la nueva asignación de las interacciones del espectro PAC, sostienen la validez de la línea de ajuste con un parámetro  $\eta^C$  bajo. De esta manera, la controversia en la interpretación de los resultados PAC en  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  que ha existido de acuerdo con los trabajos de Vercesi *et al.* (1993) y Rentería *et al.* (1997) es resuelta con los resultados presentados en este trabajo.



$\text{In}_2\text{O}_3\text{:}(^{181}\text{Hf}\rightarrow)^{181}\text{Ta}$										
$T_{tt}$	Interacción D					Interacción C				
	$f_D$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$	$f_C$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$
400	31(3)	170.9(9)	0.05(8)	2.3(9)	19.1(4)	69(6)	150.0(4)	0.165(9)	1.6(3)	16.7(4)
600	28(2)	170.2(9)	0.05(7)	2.6(9)	19.0(4)	72(5)	149.3(4)	0.166(7)	1.8(3)	16.7(4)
800	17.3(7)	170.7(6)	0.00	0.8(6)	19.0(4)	83(3)	149.1(2)	0.159(6)	1.6(2)	16.6(4)
1000	15.7(4)	170.0(5)	0.00	0.7(5)	19.0(4)	84(2)	149.0(2)	0.160(4)	1.4(1)	16.6(4)

Tabla 9.3: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones en  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  luego de los tratamientos térmicos a  $T_{tt}$  (algunos de los espectros  $R(t)$  se graficaron en la Figura 9.4).  $T_{tt}$  está expresada en °C,  $f$  y  $\delta$  en %,  $\omega_Q$  está expresada en Mrad/s y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

## 9.2. Predicciones APW+lo en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

En esta Sección se presentan las predicciones APW+lo en los sistemas  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ . En estos casos se substituyó un catión de la red original por un átomo Ta ( $\text{Ta}(\text{C})$  o  $\text{Ta}(\text{D})$ ), dependiendo del sitio en el cual se hace el reemplazo). Mediante el mecanismo de minimización de las fuerzas sobre los átomos se obtuvo la estructura relajada, considerando un valor de tolerancia para las fuerzas de  $0.025 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Se trabajó en cada caso usando el parámetro de red experimental  $a_{exp}$ , con 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin y con  $RK_{max} = 7$ . Esta metodología es la misma que la utilizada en los casos anteriores correspondientes a la impureza Cd, y también será la utilizada para aplicar el método APW+lo a los restantes sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  que se estudiarán en este Capítulo.

### 9.2.1. DOS y $\rho(\mathbf{r})$ en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

Al realizar el cambio de un átomo RE (actuando con valencia +3 en el sesquióxido) por un átomo Ta (átomo del grupo VB) se espera la aparición de un nivel de impureza donador, puesto que el Ta es una impureza nominalmente doble donora en el sesquióxido. Es por esto que, siguiendo la misma metodología que en el caso de la impureza Cd, se estudiaron tres posibles estados de carga para la celda: neutra, semicargada y cargada. En el primer caso se trató con la celda producto de la sustitución de un átomo RE por Ta, mientras que en los restantes casos adicionalmente se sustrajo de la celda uno y dos electrones, respectivamente (incorporando en cada caso un fondo homogéneo y negativo de carga a fin de mantener la neutralidad de la celda).

En la Figura 9.5 se presentan las DOS para estos sistemas dopados. A fin de apreciar los cambios en la estructura electrónica inducidos por la impureza se han graficado a su vez las DOS correspondientes a los sesquióxidos sin dopar (ya presentadas en la Sección 6.2.1). Si bien en ambos casos la sustitución de un catión de la red por un átomo Ta se corresponde con la aparición de un nivel donador debido a los orbitales Ta-5d, su ubicación relativa a las bandas de valencia y conducción y su hibridización con los estados de los restantes átomos del sistema resulta diferente en cada óxido.

En la Figura 9.6 se detallan las contribuciones más importantes a la DOS para los sistemas con impurezas Ta(D) (con Ta(C) los resultados son similares). En estas proyecciones de la DOS (PDOS) puede apreciarse que las contribuciones de los átomos RE de la red original y los oxígenos son similares a las obtenidas en los casos puros correspondientes (ver Figuras 6.3 y 6.4). Para los dos sistemas aquí estudiados la impureza Ta contribuye a la banda de valencia prácticamente de la misma manera (mayormente a través de los estados con carácter 5p y 5d). La diferencia se encuentra en cómo contribuyen los estados Ta-5d al pico de impureza. En el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}(\text{D})$  se observa una contribución importante (se integran  $0.7 e^-$ ), mientras que en  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ta}(\text{D})$  resulta mucho menor ( $0.09 e^-$ ).

Según se mostró en la Figura 9.5a, para  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}(\text{D})$  el pico donador se encuentra separado de la banda de conducción (de carácter Sc-3d) por unos 0.3 eV, mientras que en el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}(\text{C})$

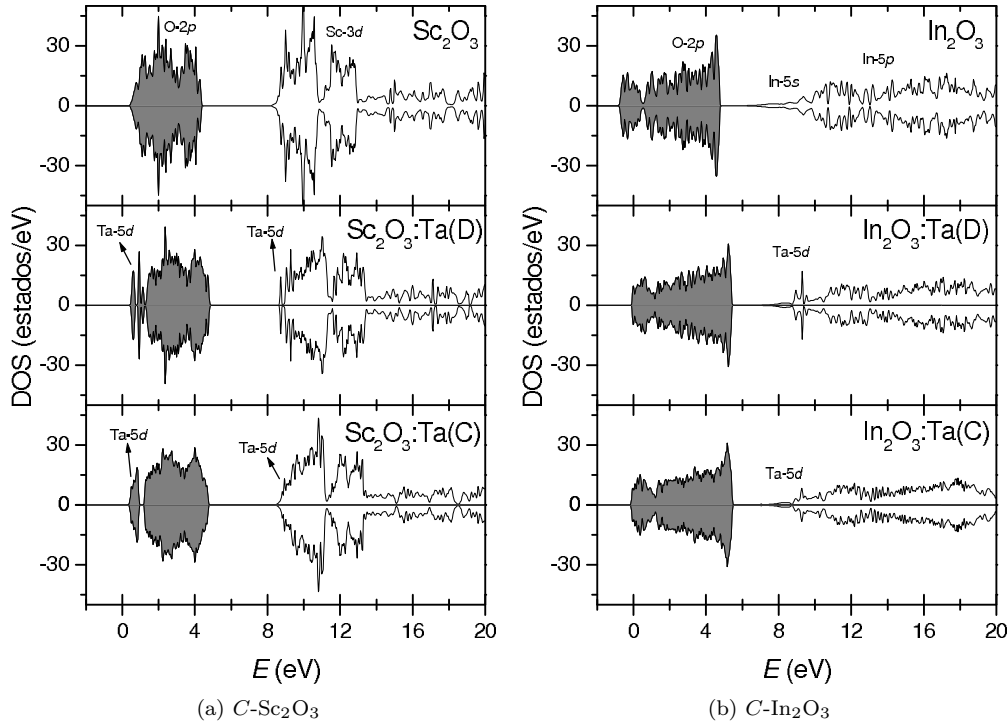


Figura 9.5: DOS para los sistemas  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3$  puros y dopados con Ta (celda cargada), calculadas con la aproximación LSDA. El área sombreada indica estados ocupados.

el nivel donador se encuentra integrado al fondo de la banda. En cambio, para  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta(D)}$  y  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta(C)}$  los estados Ta-5d se encuentran sobre el fondo de la banda de conducción, hibridizados mayormente con los estados In-5s, según se graficó en la Figura 9.5b. En la Figura 9.7 se muestran con mayor detalle las PDOS en la región del pico donador para ambos sistemas, ya se trate de una impureza Ta(D) o Ta(C), distinguiendo las contribuciones de la esfera Ta y de los oxígenos vecinos ONN y ONNN. Se señalan en las mismas los estados correspondientes al pico de impureza, los cuales se desocupan al extraer carga de la celda. En estos casos puede apreciarse que los ONN participan de forma diferente en el pico de impureza dependiendo del sistema que se trate. En  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  la contribución de los ONN resulta minoritaria (de acuerdo con el fuerte carácter Ta-5d del pico), y la de los ONNN es prácticamente despreciable. En cambio, en  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  las contribuciones de los átomos Ta, ONN y ONNN resultan comparables y de una magnitud mucho menor a las obtenidas en  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  (nótese que existen 6 ONN y 12 ONNN)<sup>1</sup>. De acuerdo con estos resultados puede esperarse una localización distinta de la carga que llena el pico de impureza en cada sistema. En  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  tal carga se encontrará localizada en el entorno de la impureza (especialmente en el caso Ta(D)), para el cual el pico de impureza se encuentra aislado de la banda de conducción, sin hibridizarse con los estados ONN), mientras que en  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  la carga correspondiente a estos estados se encontrará mucho más deslocalizada.

En las Figuras 9.8 y 9.9 se reflejan estos resultados a través de las proyecciones de las

<sup>1</sup>Debe observarse que en el caso  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  se habla de pico de impureza si bien los estados Ta-5d se encuentran muy distribuidos en energías, dado que se encuentran hibridizados con los estados In-5s, como se mostró en la Figura 9.5b.

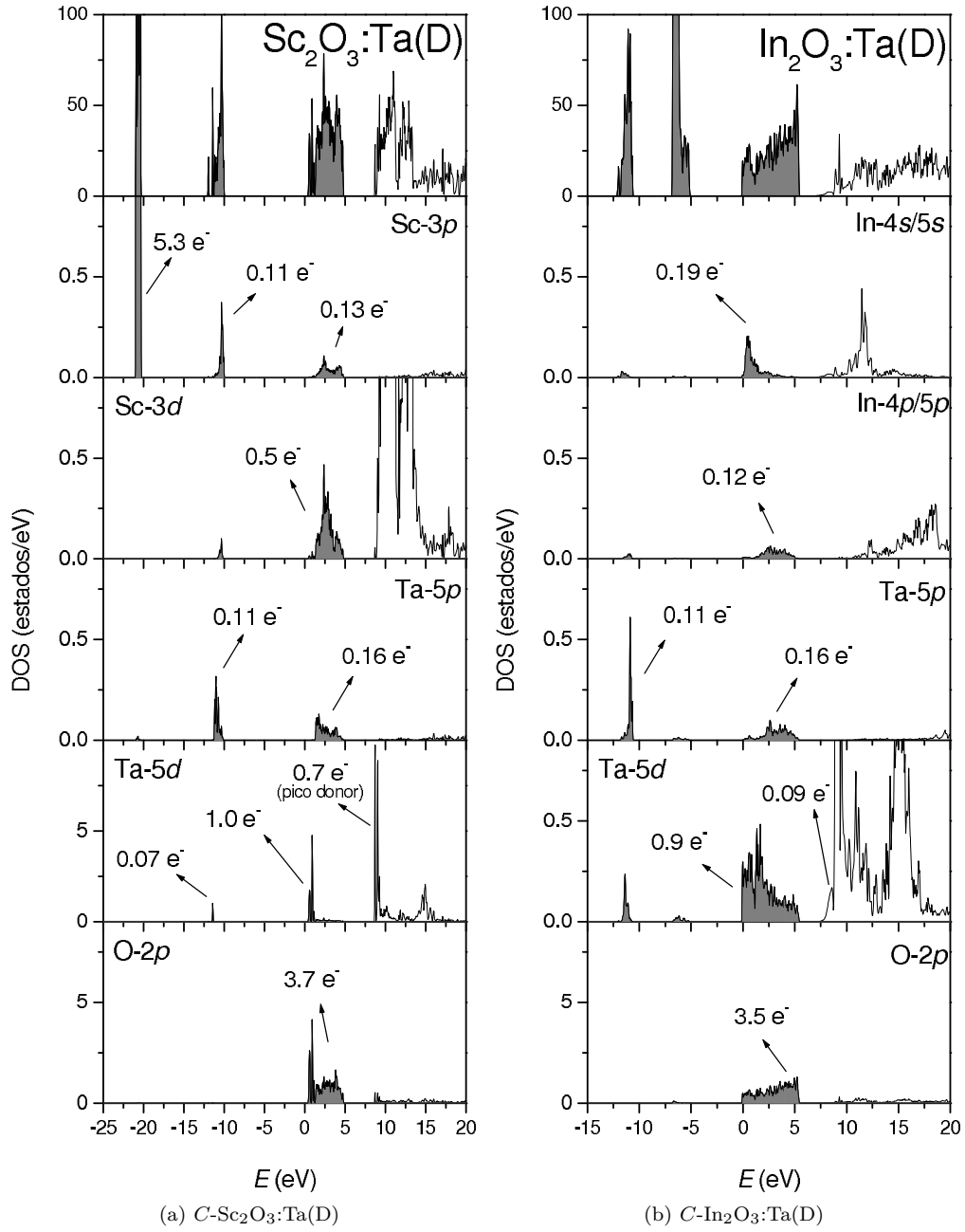


Figura 9.6: PDOS según orbitales relevantes de los átomos RE, Ta y O para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}(\text{D})$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}(\text{D})$ . El área sombreada indica estados ocupados. Nótese que las escalas verticales varían de un gráfico a otro.

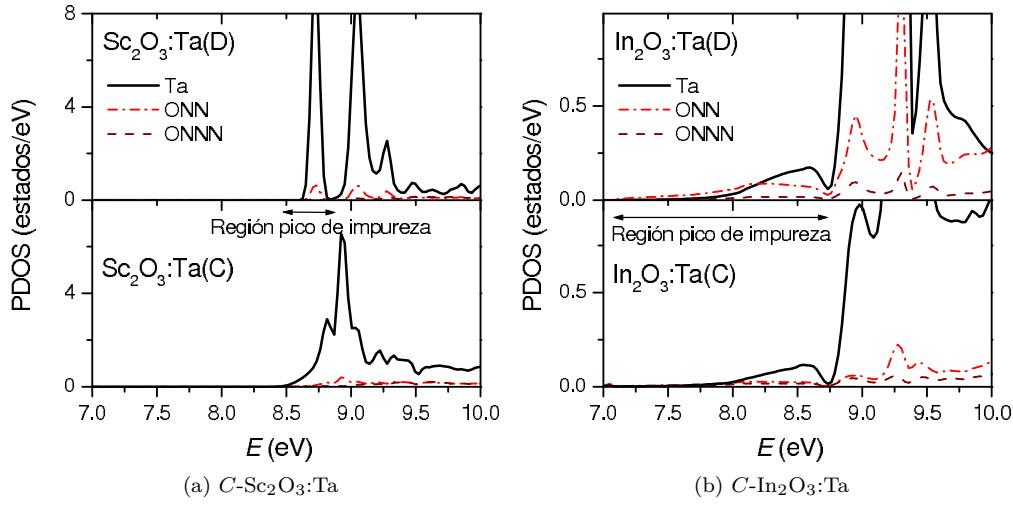


Figura 9.7: PDOS según átomos Ta, ONN y ONNN para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  en la región del pico de impureza.

densidades  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  y  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$  sobre planos que contienen a la impureza y sus primeros vecinos ONN. Nótese particularmente la distinta localización de la carga correspondiente al nivel de impureza en cada sistema (proyecciones de  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$ ). Para  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  esta carga se distribuye de una manera diferente dependiendo si se trata de una impureza Ta(D) o Ta(C) (ver Figuras 9.8e y 9.8f, respectivamente), estando mucho más localizada sobre la impureza para el caso Ta(D), tal como pudo inferirse a partir de las PDOS respectivas graficadas en la Figura 9.7a. Para  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  en cambio, la carga que llena la región del pico de impureza se encuentra más distribuida, localizándose tanto en las impurezas Ta(D) y Ta(C) como en sus respectivos ONN (ver Figuras 9.9e y 9.9f).

Por último, en la Figura 9.10 se han graficado en forma detallada las PDOS según las simetrías Ta- $d$  para la impureza localizada en los dos sitios catiónicos de ambos sistemas. En general, se observa que la contribución de la proyección  $d_{z^2}$  se encuentra a menores energías que las restantes proyecciones. En el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , las simetrías  $d$  también contribuyen en forma significativa al fondo de la banda de valencia, según se graficó en la Figura 9.5a.

### 9.2.2. Relajación de las estructuras $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$

En cada sistema dopado la relajación de la estructura produce cambios respecto de la estructura inicial (presentada en la Tabla 6.1), mayormente en el entorno de la impureza, dando lugar a un acortamiento de las distancias Ta-ONN ( $d_{NN}^D$  y  $d_{NN}^C$ ). Estos resultados son presentados en la Tabla 9.4, donde puede apreciarse que al relajar la estructura se obtiene  $d_{NN} \approx 2 \text{ \AA}$ , lo cual representa en general una disminución menor al 10% respecto de los valores de partida, independientemente del sistema y del sitio en que se incorpore la impureza Ta. Esto muestra que la impureza tiende a reconstruir el entorno que tiene en su propio óxido, ya que en  $\text{TaO}_2$   $d_{NN} = 2.02 \text{ \AA}$  (Shannon, 1976).

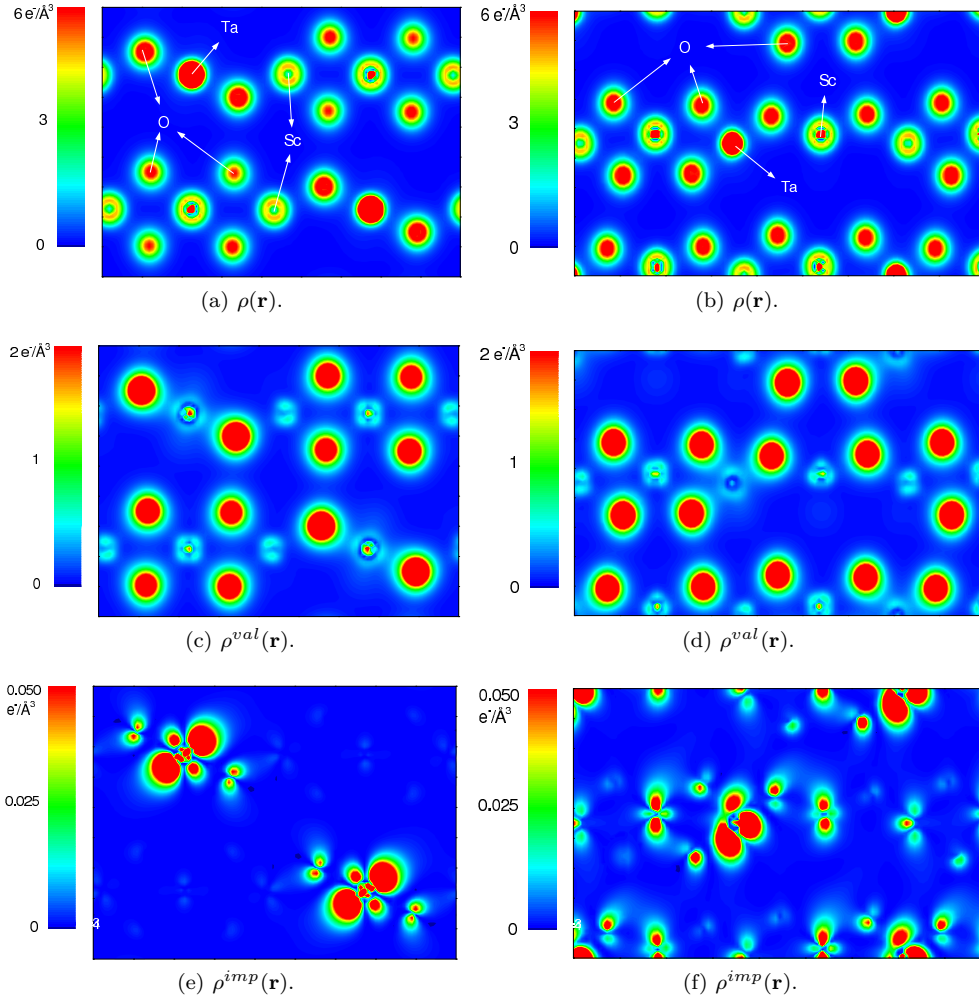


Figura 9.8:  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ : proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  y  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$  para Ta(D) sobre el plano [101] (columna izquierda) y para Ta(C) sobre el plano [550] (columna derecha).

Sistema	$d_{NN}^D$	$d_{NN}^C$
$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$		
Celda no relajada	2.12	2.08, 2.12, 2.16
Celda relajada neutra	2.08	1.98, 2.02, 2.11
Celda relajada semicargada	2.05	1.97, 1.99, 2.08
Celda relajada cargada	2.00	1.96, 1.97, 2.05
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$		
Celda no relajada	2.19	2.12, 2.19, 2.21
Celda relajada neutra	2.02	1.95, 1.95, 2.12
Celda relajada semicargada	2.00	1.95, 1.96, 2.13
Celda relajada cargada	2.01	1.96, 1.96, 2.13

Tabla 9.4: Predicciones LDA para  $d_{NN}$  (expresadas en Å) en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , para las distintas estructuras y estados de carga estudiados.

### 9.2.3. GCE en $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$

La relajación de la estructura y la remoción de carga de la celda pueden producir importantes modificaciones en el GCE. En la Tabla 9.5 se presentan los resultados correspondientes a los

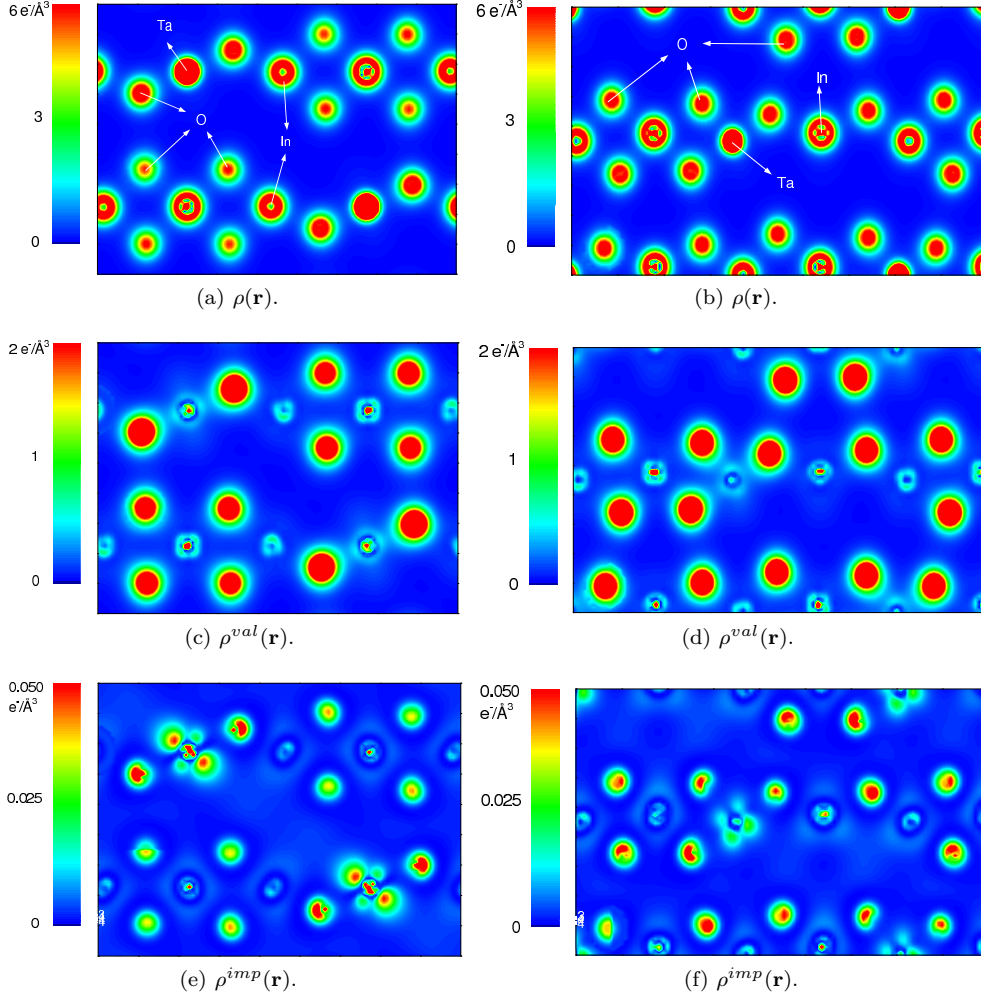


Figura 9.9:  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ : proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  y  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$  para Ta(D) sobre el plano  $[\bar{1}01]$  (columna izquierda) y para Ta(C) sobre el plano  $[055]$  (columna derecha).

dos sistemas,  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ .

Según las predicciones LDA, a estructura fija (estructura sin relajar) la extracción de carga de la celda aumenta en forma considerable la magnitud de  $V_{zz}^D$  para ambos sistemas, mientras que para el GCE del sitio C no se obtiene un comportamiento común, y se observa que, en particular,  $V_{zz}^C$  no es monótono con la extracción de carga en  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ .

Por otro lado, a estructura relajada los sistemas se comportan de manera diferente. En  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  la extracción de carga produce, además de los cambios estructurales vistos, un aumento en  $|V_{zz}|$  en ambos sitios, mientras que para  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  el valor de  $|V_{zz}|$  es prácticamente independiente del estado de carga de la celda.

La caracterización del GCE en cada sitio catiónico mostrada en la Tabla 9.5 se completa recordando que  $\eta^D = 0$  y que la dirección de  $V_{zz}^D$  es  $[1,1,1]$ , como sucede en el caso de los sistemas sin dopar. Para esta impureza la dirección de  $V_{zz}^C$  cambia al relajar la estructura, yendo de la dirección  $[0,1,0.7]$  a  $[0,1,0.2]$ , aproximadamente. De esta forma, se parte de la misma dirección que orienta a  $V_{zz}^C$  en el caso de los sesquióxidos puros (ver Figura 6.14) y se llega con la relajación

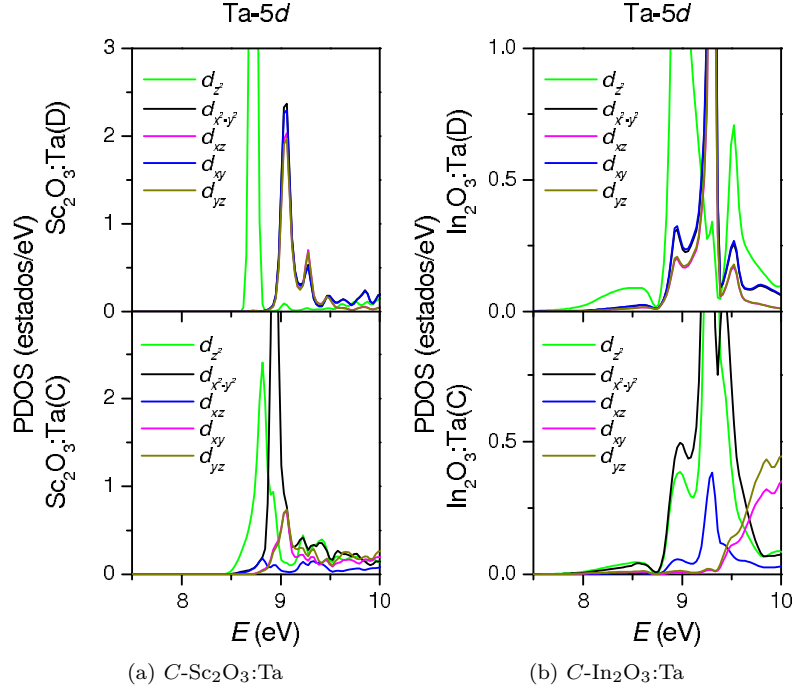


Figura 9.10: PDOS según simetrías Ta-5d para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  para la región del pico de impureza.

estructural a una dirección consistente con los bajos valores de  $\eta^C$  obtenidos (siendo la única excepción el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ , celda neutra).

De acuerdo con este análisis la incidencia en el GCE de la carga que corresponde a los estados del nivel de impureza en cada caso resulta muy diferente. En la Tabla 9.6 se detallan las contribuciones  $pp$  y  $dd$  a  $V_{zz}$  para ambos sitios catiónicos en los dos sistemas. Para ambos sistemas las contribuciones de mezcla tipo  $sp$  o  $sd$  pueden despreciarse dado que son menores que  $10^{20}$  V/m<sup>2</sup>. Efectivamente, en el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  existe una muy importante contribución  $V_{zz}^{dd}$  en ambos sitios al cargar la celda, la cual explica los resultados presentados en la Tabla 9.5. En cambio, para  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  esta contribución permanece prácticamente constante, como así también  $V_{zz}^{pp}$ , lo cual justifica la nula variación en  $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$  con el estado de carga de la celda. Esta distinta incidencia de la carga  $d$  en el GCE está en acuerdo con las DOS y las densidades  $\rho(\mathbf{r})$  mostradas en la sección anterior. Las proyecciones de  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$  mostraron que la localización de la carga que ocupa la región del pico de impureza es distinta dependiendo si se trata del caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  o  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ , y en particular para el primero de estos sistemas dopados, si se trata de la impureza Ta(D) o Ta(C) (ver Figuras 9.8 y 9.9). En este mismo sentido, las PDOS correspondientes al nivel de impureza graficadas en las Figuras 9.7 y 9.10 muestran que la incidencia de los estados  $d$  es diferente en cada caso, con lo cual puede esperarse que la contribución  $V_{zz}^{dd}$  tenga el comportamiento descrito en la Tabla 9.6.

Por último pueden compararse estas predicciones APW+lo para el GCE con las determinaciones PAC reportadas en la Sección 9.1, las cuales han sido incluidas en la Tabla 9.5<sup>2</sup>. En

<sup>2</sup>Recuérdese que en un experimento PAC estándar se determina solamente el módulo de  $V_{zz}$ .



$C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$				
Sistema	$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección $V_{zz}^C$
Celda no relajada				
Neutra	6.18	-18.53	0.97	[0,1,0.56]
Semicargada	4.39	-24.29	0.66	[0,1,0.65]
Cargada	28.02	-20.61	0.68	[0,1,0.71]
Celda relajada				
Neutra	9.00	12.72	0.82	[0,-0.30,1]
Semicargada	16.18	-16.64	0.45	[0,1,0.31]
Cargada	27.93	-18.03	0.18	[0,1,0.36]
Experimental	17.8(4)	14.0(3)	0.66(2)	
$C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$				
Sistema	$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección $V_{zz}^C$
Celda no relajada				
Neutra	4.57	-29.05	0.30	[0,1,0.72]
Semicargada	11.05	-26.85	0.34	[0,1,0.73]
Cargada	24.88	-22.59	0.72	[0,1,0.80]
Celda relajada				
Neutra	19.89	-17.39	0.13	[0,1,0.09]
Semicargada	20.86	-17.52	0.12	[0,1,0.12]
Cargada	20.78	-17.40	0.10	[0,1,0.15]
Experimental	19.0(4)	16.6(4)	0.160(4)	

Tabla 9.5: Predicciones LDA para el GCE en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  según las distintas estructuras y estados de carga.  $V_{zz}$  está expresada en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Los resultados experimentales corresponden a medidas a  $T_{amb}$  realizadas en esta Tesis.

general, para los casos reportados  $\eta^{D,exp} \approx 0$ .

En  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  el acuerdo entre teoría y experimento resulta bueno si se consideran las predicciones correspondientes al caso de la celda semicargada. En tal caso las diferencias son del orden del 5 % y 20 % para  $V_{zz}^D$  y  $V_{zz}^C$ , respectivamente. Este resultado es novedoso, dado que en las medidas a  $T_{amb}$  podría esperarse que el acuerdo entre teoría y experimento sea mejor al comparar con las predicciones APW+lo correspondientes al caso de la celda cargada, como se vio para el caso de la impureza Cd. Mas aún, la búsqueda del mejor acuerdo entre los resultados de GCE experimentales y los obtenidos según los distintos sistemas estudiados teóricamente lleva hacia distintos estados de carga de la celda según se analice el caso Ta(C) o Ta(D). Esto es, en el caso particular de la impureza Ta(C), la diferencia del 20 % vista en  $V_{zz}^C$  disminuye al 10 % si se compara con la predicción correspondiente a la celda neutra, mejorando levemente el acuerdo en  $\eta^C$ . Si bien no resulta claro que a una misma  $T$  puedan presentarse distintos estados de carga dependiendo del sitio en que se localizan las impurezas, es cierto que las DOS representadas en la Figura 9.7a representan escenarios distintos según se trate de una impureza Ta(D) o Ta(C). En este sentido, el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta(C)}$  y celda neutra refiere a electrones que en general no se encuentran localmente sobre la impureza de la misma forma que en el caso Ta(D), tal como se ha graficado en la Figura 9.8f correspondiente a  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$ .

En el caso  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  los resultados de primeros principios ayudan a entender que el parámetro  $\eta^C$  puede resultar muy bajo (ver Tabla 9.5), de forma tal que una línea de ajuste como la propuesta en la Sección 9.1.2 para los espectros  $R(t)$  se encuentra respaldada por el

$C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$						
Estado	Sitio D			Sitio C		
	$pp$	$dd$	total	$pp$	$dd$	total
Neutra	32.46	-24.27	9.00	6.62	6.08	12.72
Semicargada	30.00	-13.99	16.18	-11.37	-5.38	-16.64
Cargada	25.80	1.36	27.93	-17.42	-0.57	-18.03

$C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$						
Estado	Sitio D			Sitio C		
	$pp$	$dd$	total	$pp$	$dd$	total
Neutra	18.94	1.33	19.89	-16.81	-1.50	-17.39
Semicargada	19.64	0.86	20.86	-15.96	-1.52	-17.52
Cargada	19.72	1.06	20.78	-15.99	-0.70	-17.40

Tabla 9.6: Contribuciones principales a  $V_{zz}$  en  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  obtenidos con la aproximación LDA, en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

cálculo. Como se mencionó, en los experimentos previos para este sistema usualmente se han reportado resultados asignando a  $\eta^C$  valores mayores a 0.5, puesto que resulta consistente con la geometría de los sitios catiónicos. La única excepción se ha dado en el trabajo de Vercesi *et al.* (1993), donde se ajustaron al espectro PAC dos interacciones con parámetros similares a las del experimento aquí presentado. Según se discutió anteriormente y a la luz de las predicciones APW+lo presentadas en esta Sección, las nuevas medidas presentadas en este trabajo resultan suficientes para superar la controversia existente respecto de la interpretación y asignación de las interacciones en los espectros PAC correspondientes a este sistema, ya que ahora se tiene un modelo que justifica las magnitudes de  $V_{zz}$  obtenidas.

### 9.3. Predicciones APW+lo en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

El estudio APW+lo para sistemas dopados con Ta se extendió a otras bixbyitas cuyo catión es un lantánido, considerando para estos casos directamente el caso de la celda cargada. Como se verá, esta elección del estado de carga resulta adecuada, al igual que se encontró en general para el caso de la impureza Cd en bixbyitas. En este caso, los sistemas dopados con Ta estudiados fueron  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Para estos sistemas se presentarán en su mayoría resultados obtenidos con la aproximación LDA, dado que, como se demostró en el Capítulo anterior, la aplicación del parámetro  $U$  en los orbitales Ln-4*f* no afecta al GCE en el sitio de la impureza.

#### 9.3.1. DOS en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

En la Figura 9.11 se muestra a modo de ejemplo la DOS correspondiente al sistema  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  y el efecto que tiene la aplicación del parámetro  $U$  sobre los orbitales Yb-4*f* (se usó en este caso  $U = 0.8$  Ry). De esta forma, con la aproximación LSDA se predice un carácter metálico para el sistema (ver Figura 9.11a), similarmente a lo sucedido para los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  con cationes de capa 4*f* abierta. Con la aproximación LSDA+ $U$  se logra reproducir el carácter

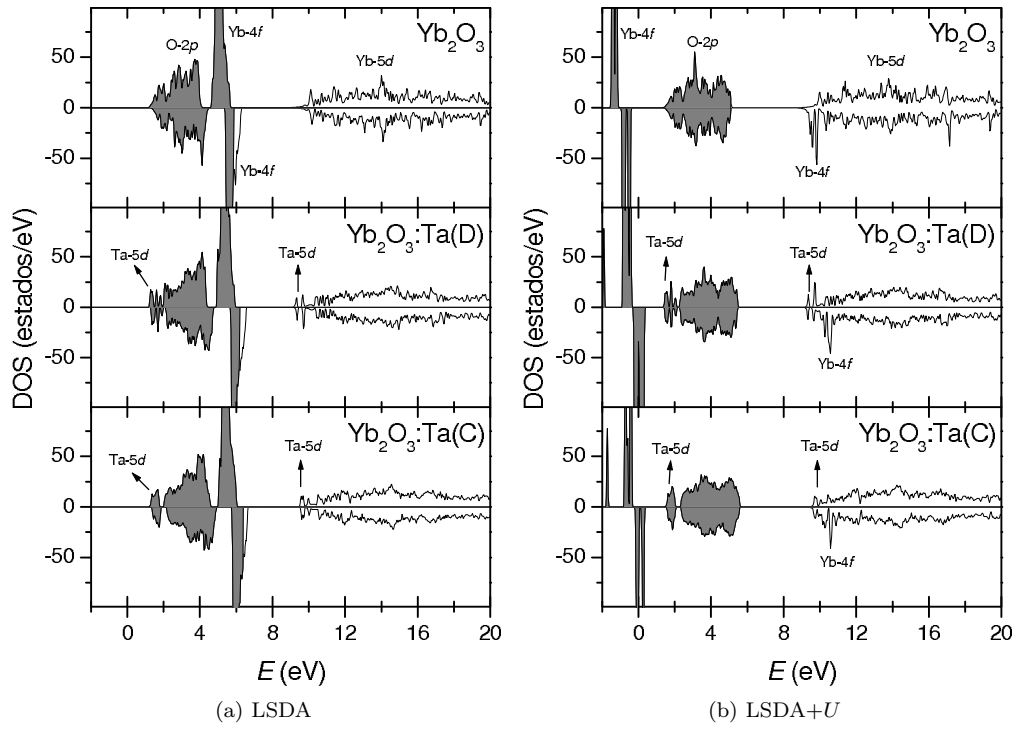


Figura 9.11: DOS para  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3$  puro y dopado con Ta en los dos sitios catiónicos posibles (celda cargada), calculadas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ . El área sombreada indica estados ocupados.

semiconductor del sistema, teniendo una banda de valencia con carácter mayoritariamente O-2p separada de una banda de conducción de carácter mayoritariamente Yb-5d. Con ambas aproximaciones se aprecia la aparición de niveles Ta-5d en torno a los 10 eV, en el fondo de la banda debida a los orbitales Yb-5d. Este nivel puede caracterizarse como donar al aplicar el parámetro de Hubbard, dado que con la aproximación LSDA+ $U$  se reconoce la banda de conducción de carácter Yb-5d (ver Figura 9.11b). En este caso el pico donar se encuentra separado de la banda de conducción por unos 0.3 eV para Ta(D) y en 0.1 eV para Ta(C), similarmente a lo ocurrido en el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  anteriormente visto (Figura 9.7).

Al igual que en el Capítulo anterior, el problema en la descripción de la DOS del sistema  $C\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  es representativo de los otros sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  con capa Ln-4f abierta estudiados en esta Sección.

### 9.3.2. Relajación de las estructuras en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$

En la Tabla 9.7 se presentan las predicciones APW+lo correspondientes a las distancias  $d_{NN}^D$  y  $d_{NN}^C$  para la impureza Ta en los distintos sistemas dopados estudiados. Como puede apreciarse, el mecanismo de relajación de fuerzas acorta las distancias  $d_{NN}$  respecto del caso sin relajar y, en general, al igual que en los casos  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , en estos sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  se obtuvo  $d_{NN} \approx 2 \text{ \AA}$ , siendo la única excepción el caso  $C\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , donde  $d_{NN} \approx 2.20 \text{ \AA}$  al relajar la estructura. La diferencia de este sistema respecto del resto puede asociarse

Sistema	$d_{NN}^D$	$d_{NN}^C$
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta		
Celda no relajada	2.24	2.21, 2.22, 2.27
Celda relajada cargada	2.02	1.99, 2.01, 2.08
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta		
Celda no relajada	2.23	2.20, 2.24, 2.30
Celda relajada cargada	2.03	1.99, 2.01, 2.10
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta		
Celda no relajada	2.28	2.24, 2.27, 2.34
Celda relajada cargada	2.04	2.06, 2.08, 2.16
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta		
Celda no relajada	2.31	2.30, 2.30, 2.31
Celda relajada cargada	2.17	2.16, 2.26, 2.30

Tabla 9.7: Predicciones LDA para  $d_{NN}$  (expresadas en Å) en sistemas  $C$ -Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta, para las distintas estructuras y estados de carga.

Predicciones en $C$ -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta				
Sistema	$V_{zz}^D$	$V_{zz}^C$	$\eta^C$	Dirección $V_{zz}^C$
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta				
Celda cargada	24.73	-15.90	0.10	[0,1,0.40]
Experimental (Rentería <i>et al.</i> , 1999)	23.6(4)	14.0(3)	0.450(5)	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta				
Celda cargada	25.07	-14.90	0.40	[0,1,0.32]
Experimental (Pasquevich <i>et al.</i> , 1994)	23.3(5)	13.7(3)	0.536(4)	
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta				
Celda cargada	23.09	-14.01	0.60	[0,1,0.49]
Experimental (Errico <i>et al.</i> , 2007)	23.09(8)	12.75(3)	0.61(4)	
Experimental (Richard <i>et al.</i> , 2014)	23.1(5)	12.6(3)	0.71(3)	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta				
Celda cargada	23.52	-10.52	0.72	[0,1,0.20]
Experimental (Rentería <i>et al.</i> , 1999)	21.3(2)	11.9(2)	0.81(4)	

Tabla 9.8: Predicciones LDA para el GCE en  $C$ -Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta, celda cargada relajada.  $V_{zz}$  está expresada en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Los resultados experimentales corresponden a medidas a  $T_{amb}$  reportadas en los trabajos citados. En general  $\eta^{D,exp} \approx 0$ .

a una imposibilidad en el efecto de la contracción, dado que, entre los sistemas estudiados el sesquíóxido Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el de las distancias  $d_{NN}$  más largas.

### 9.3.3. GCE en $C$ -Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta

En la Tabla 9.8 se presentan las predicciones APW+lo correspondientes al GCE para la impureza Ta en los distintos sistemas  $C$ -Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiados, usando la aproximación LDA y celdas relajadas cargadas, y se las compara con los antecedentes experimentales reportados en la literatura.

Para el caso del compuesto Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta se ha incorporado en la tabla una medida experimental realizada recientemente en una muestra preparada por un método alternativo al de la implantación iónica, el cual consiste en una reacción de estado sólido a partir de una serie de procesos de molienda mecánica y tratamientos térmicos sobre una mezcla de  $m$ -<sup>181</sup>HfO<sub>2</sub>

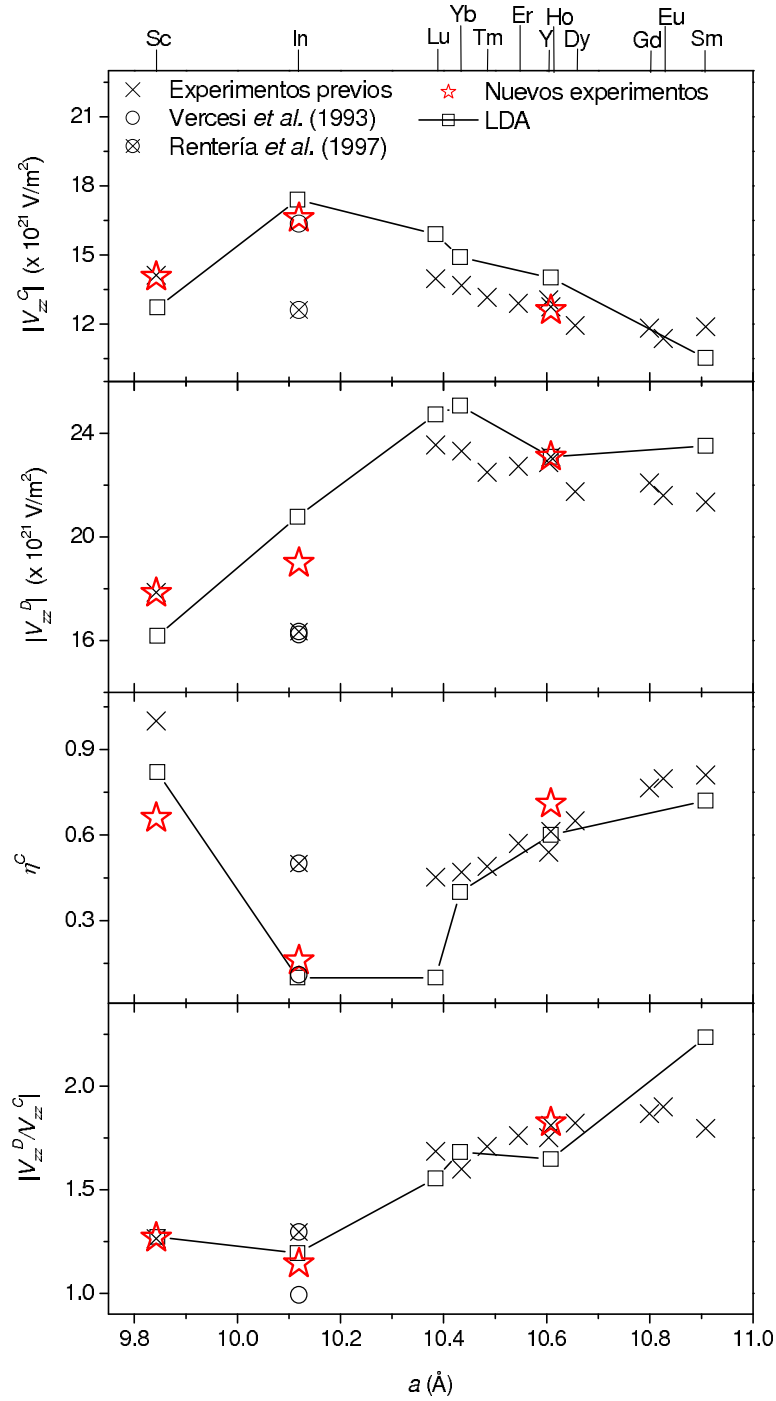


Figura 9.12: Resultados PAC previos (a  $T_{amb}$ ), nuevos resultados obtenidos en este trabajo y predicciones LDA para  $|V_{zz}^C|$ ,  $|V_{zz}^D|$ ,  $\eta^C$  y  $|V_{zz}^D|/|V_{zz}^C|$  como función de  $a$  en  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . En la parte superior se indica nombre del catión RE. Para  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  se distinguen los resultados previos del trabajo de Rentería *et al.* (1997) de los reportados por Vercesi *et al.* (1993). Las predicciones APW+lo corresponden al caso de la celda cargada, excepto para el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  (ver texto).

y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (Richard *et al.*, 2014). Estas nuevas medidas experimentales del GCE convalidan las obtenidas en la muestra implantada con  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  del trabajo de Errico *et al.* (2007).

Como puede apreciarse en la Tabla 9.8, en general, los valores predichos por el cálculo para  $V_{zz}$  en estos sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  difieren de los experimentales en menos de un 10 %, siendo en algunos casos coincidentes. De esta manera, usando la aproximación LDA y celdas relajadas cargadas se obtuvieron muy buenas predicciones del GCE para los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  abordados. Este buen acuerdo entre las predicciones y los valores experimentales ha sido resumido en la sistemática de la Figura 9.12, en la que además se incorporaron los resultados correspondientes a los sistemas  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  y  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  introducidos en las Secciones 9.1 y 9.2. Como se mencionó, en el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  el mejor acuerdo entre teoría y experimento se consigue al comparar con la predicción APW+lo correspondiente al caso de la celda semicargada en el caso de la impureza Ta(D), mientras que para la impureza Ta(C) el mejor acuerdo se obtiene al comparar con la predicción correspondiente a la celda neutra.

Considerando entonces los nuevos resultados PAC en los compuestos  $\text{Sc}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  y  $\text{In}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  se tiene un muy buen acuerdo global de las medidas PAC del GCE con las predicciones APW+lo en los sistemas  $C\text{-RE}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ . En general la sistemática es tal que para los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  se tiene  $|V_{zz}^D/V_{zz}^C| \approx 1.75$ , mientras que para  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  y  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$  tal cociente es aproximadamente 1.25 (ver Figura 9.12).

## 9.4. Medidas PAC en $A\text{-La}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$

### 9.4.1. Medidas en $\text{La}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$

En la Figura 9.13 se muestran los espectros  $R(t)$  obtenidos luego de cada tratamiento térmico, según se señaló en la Sección 4.3.3. En estos casos se trabajó ajustando dos interacciones, llamadas INT1 y INT2. Los parámetros hiperfinos obtenidos se encuentran en la Tabla 9.9. Resultaron necesarios dos tratamientos térmicos y medir a  $T = 400^\circ\text{C}$  para tener una buena señal en el espectro PAC. Dado que se trata de un material altamente higroscópico, se supone que bajo esta condición se evita la humedad ambiente.

En la Figura 9.14 se muestra una selección de espectros  $R(t)$  y sus respectivas transformadas de Fourier correspondientes a la serie de mediciones PAC en función de la temperatura  $T$  luego de los tratamientos térmicos mencionados. Para  $T > 300^\circ\text{C}$  se requirió de una tercer interacción en el ajuste, llamada INT3, la cual es minoritaria. Los parámetros hiperfinos correspondientes se encuentran en la Tabla 9.10.

Todos estos parámetros muestran en general un comportamiento continuo con  $T$ , principalmente para  $T > 300^\circ\text{C}$ . Los valores de  $\eta$  para las interacciones mayoritarias (INT1 y INT2) presentan un comportamiento casi constante con  $T$ , mientras que  $\omega_Q$  es decreciente. En particular debe destacarse el caso de la interacción INT1, para la cual  $\omega_Q$  disminuye al 50 % de su valor inicial en el intervalo de temperaturas estudiado (ver Figura 9.15).

Para las medidas a altas temperaturas la distribución de frecuencias  $\delta$  disminuye significati-

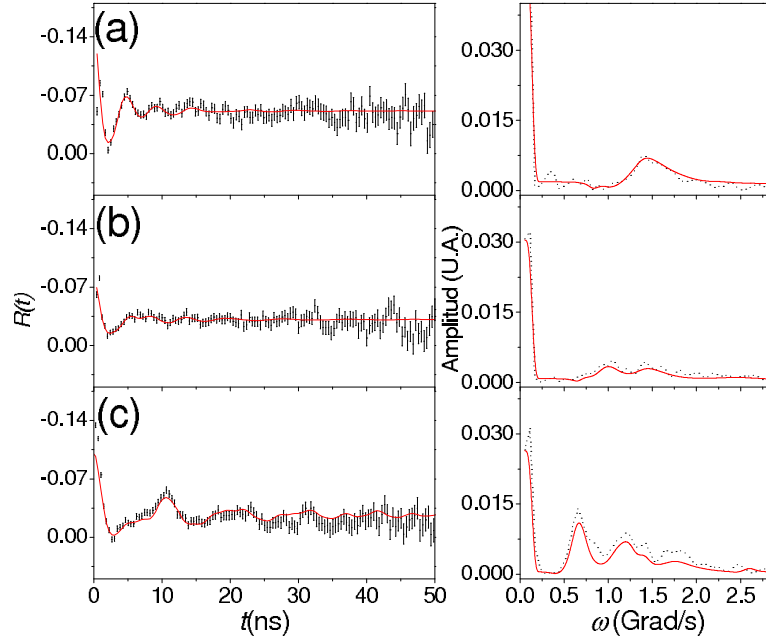


Figura 9.13: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) para  $\text{La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  a) luego de la implantación medido a  $T_{amb}$ , y luego de tratamientos térmicos b) de 2 h a 900 °C medido a  $T_{amb}$  y c) de 3 h a 700 °C medido a  $T = 400$  °C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes por cuadrados mínimos de la ecuación 4.15 a los espectros  $R(t)$ . La línea continua en cada espectro Fourier es la transformada del ajuste del espectro  $R(t)$  respectivo.

vamente respecto del valor encontrado en las primeras medidas (luego de implantar y a  $T < 400$  °C), lo cual indica una exitosa eliminación del daño por radiación. En estos casos se evidencia que la interacción INT1 tiene un parámetro  $\eta$  bajo (menor que 0.2) y para la interacción INT2  $\eta > 0.5$ .

Estos resultados permiten asignar la interacción mayoritaria INT1 a la sonda localizada sustitucionalmente en el sitio del catión, mientras que la interacción INT2 puede asociarse con la aparición de una segunda fase luego de los tratamientos térmicos, como se determinó mediante DRX en la muestra inactiva (ver Sección 4.3.3). La interacción INT3 no fue observada mediante DRX, lo cual resulta consistente con la baja fracción  $f_{INT3}$  determinada con la técnica PAC.

Respecto de la interacción INT2, la misma puede asociarse con la formación de  $B\text{-La}_2\text{O}_3$ . En este sentido, en el trabajo de Lupascu *et al.* (1993) se sugirió como posible la aparición de esta fase en el caso  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$  dopado con  $^{111}\text{Cd}$ , donde a  $T_{amb}$  se observó una interacción con  $\eta \approx 0.5$ . Sin embargo, para la muestra  $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  aquí estudiada, mediante DRX no se determinó la presencia de la fase B luego de los tratamientos. Otra alternativa consiste en la formación de embriones de  $\text{HfO}_2$ , los cuales pueden tener para el Hf una configuración local similar a la de las fases monoclinica o cúbica defectuosa del compuesto  $\text{HfO}_2$ . Sin embargo, los parámetros hiperfinos de la interacción INT2 adoptan un amplio intervalo de valores al variar  $T$ , lo cual dificulta su asociación con alguno de los casos  $\text{HfO}_2$  conocidos. Una recopilación de los valores de  $\omega_Q$  y  $\delta$  para distintas fases del  $\text{HfO}_2$  puede encontrarse en el trabajo de Chain *et al.* (2010). Por último, debe recordarse la alta higroscopía de este compuesto, la cual también puede ser la

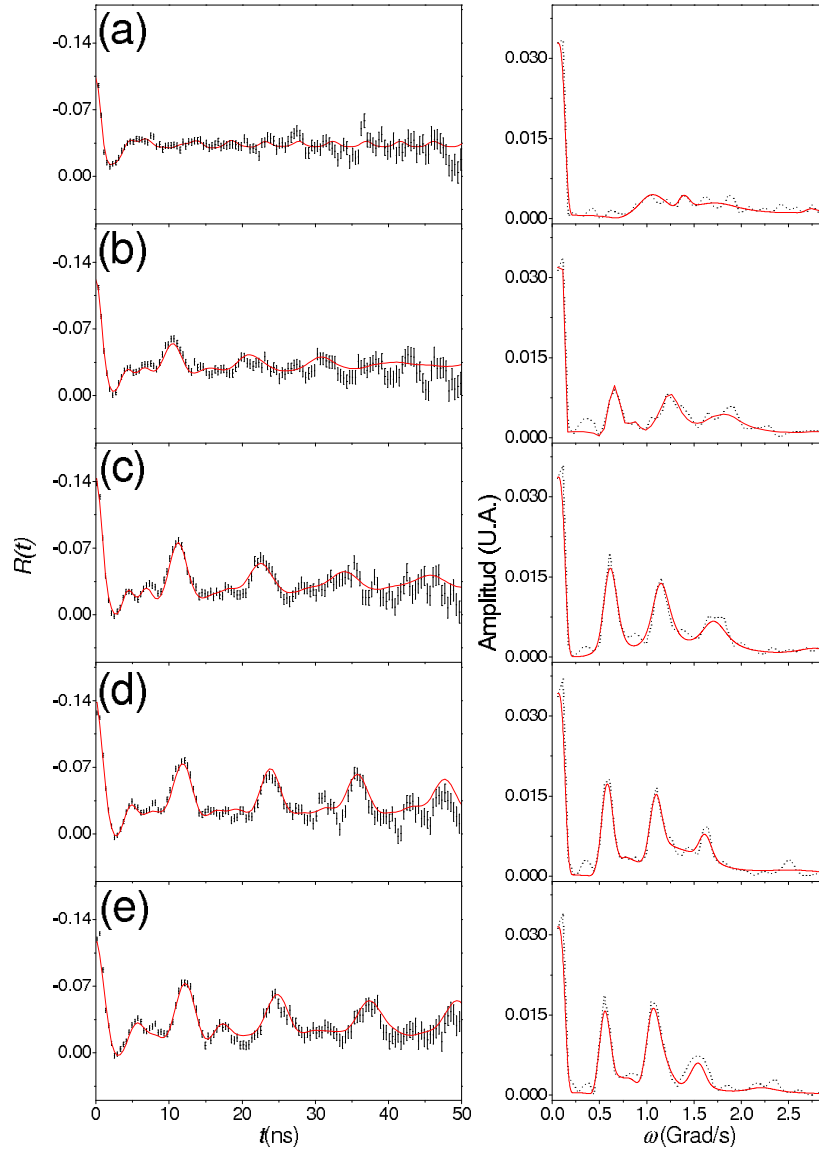


Figura 9.14: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) para  $\text{La}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  medidos a a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C, d) 800 °C y e) 999 °C luego de los tratamientos térmicos. Las líneas continuas corresponden a los ajustes.

causa de las interacciones INT2 y INT3.

En un trabajo reciente, Chain *et al.* (2010) estudiaron mediante espectroscopía PAC una mezcla de  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  y  $m\text{-HfO}_2$  activado, la cual fue sometida a molienda mecánica, provocando distintas reacciones de fase sólida. En tal caso, las interacciones obtenidas no lograron asociarse con la impureza  $^{181}\text{Hf}$  sustitucionalmente localizada en el sitio de catión del sesquióxido, sino que otras fases fueron observadas, asociadas a la formación de  $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ ,  $m\text{-HfO}_2$  y  $c\text{-HfO}_2$ . Una comparación de sus resultados con las medidas PAC presentadas en esta Sección permite apreciar la eficiencia de la implantación con  $^{181}\text{Hf}(\rightarrow^{181}\text{Ta})$  frente a un método alternativo de introducción de la impureza como el utilizado por Chain *et al.* (2010). Sin embargo, recientemente se ha demostrado que es posible localizar la impureza  $^{181}\text{Hf}$  sustitucionalmente en los



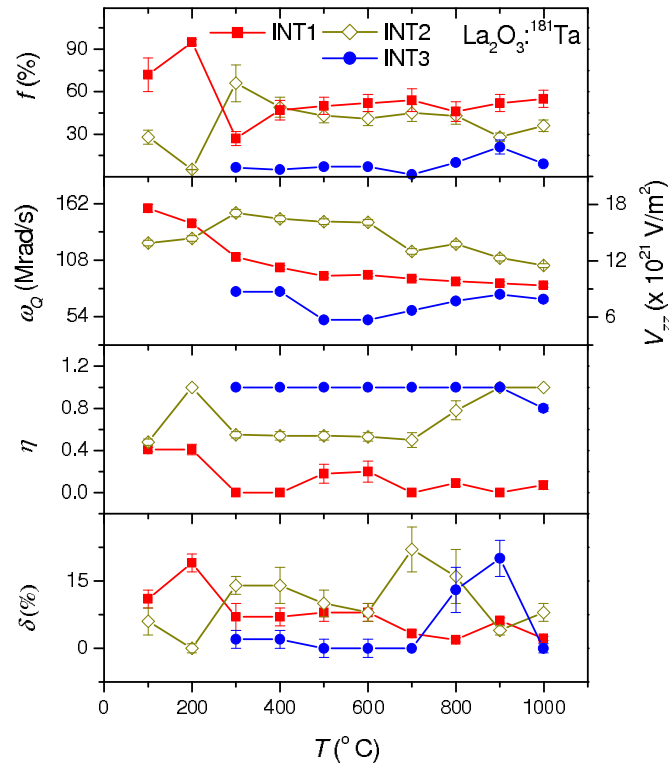


Figura 9.15: Fracciones relativas y parámetros hiperfinos en función de la temperatura  $T$  obtenidos para  $\text{La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ .

sitios de catión para las bixbyitas  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  mediante el mecanismo de molienda mecánica combinado con tratamientos térmicos sobre mezclas de  $m\text{-}^{181}\text{HfO}_2$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $m\text{-}^{181}\text{HfO}_2$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , respectivamente (Muñoz *et al.*, 2010a; Richard *et al.*, 2014).

$\text{La}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$											
$T_{tt}$	$T$	INT1					INT2				
		$f_1$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$	$f_2$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$
Sin tratar	$T_{amb}$	10.1(5)	116(7)	0.6(1)	8	12.9(8)	90(4)	123(6)	1.00	25(3)	13.7(7)
900	$T_{amb}$	11(1)	111(15)	0.0(5)	8	12(2)	90(5)	121(7)	0.53(6)	16(4)	13.5(8)
700	400	91(3)	92(2)	0.32(3)	11(1)	10.2(3)	9.1(3)	126(2)	0.85(3)	1(1)	14.1(3)

Tabla 9.9: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones ajustadas en  $\text{La}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  luego de los tratamientos térmicos a  $T_{tt}$  (espectros  $R(t)$  en Figura 9.13).  $T_{tt}$  y  $T$  están expresadas en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $f$  y  $\delta$  en  $\%$ ,  $\omega_Q$  está expresada en Mrad/s y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m $^2$ . La primer fila corresponde al ajuste de la muestra sin tratamiento térmico. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

$\text{La}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$												
$T$	INT1				INT2				INT3			
	$f_1$	$V_{zz}$	$\eta$	$\delta$	$f_2$	$V_{zz}$	$\eta$	$\delta$	$f_3$	$V_{zz}$	$\eta$	$\delta$
100	72(12)	17.6(4)	0.41(2)	11(2)	28(5)	13.9(3)	0.48(3)	6(3)				
200	95(2)	16.0(3)	0.41(5)	19(2)	5.1(1)	14.4(3)	1.00	0(1)				
300	27(5)	12.4(2)	0.00	7(2)	66(13)	17.1(4)	0.55(3)	14(2)	6.5	8.7(2)	0.82(4)	0(1)
400	47(7)	11.3(2)	0.00	7(2)	49(7)	16.5(3)	0.54(4)	14(4)	5.0	8.7(2)	1.00	2(2)
500	50(6)	10.4(2)	0.18(9)	8(2)	43(5)	16.2(3)	0.54(4)	10(3)	7.0	5.7(1)	1.00	0(2)
600	52(6)	10.5(2)	0.2(1)	8(2)	41(5)	16.1(3)	0.53(4)	8(2)	7.0	5.7(1)	1.00	0(2)
700	54(8)	10.1(2)	0.00	3.3(8)	45(6)	13.0(3)	0.50(7)	22(5)	1.5(3)	6.7(1)	1.00	0
800	46(7)	9.8(2)	0.09(3)	1.9(5)	43(6)	13.8(3)	0.78(9)	16(6)	10.0	7.7(2)	1.00	13(5)
900	52(6)	9.6(2)	0.00	3.2(6)	28(3)	12.3(3)	1.00	4(1)	21(5)	8.4(2)	1.00	20(4)
999	55(6)	9.4(2)	0.07(4)	2.2(5)	36(4)	11.5(2)	1.00	8(2)	9.0	7.9(2)	0.80(3)	0(1)

Tabla 9.10: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones en  $\text{La}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  para las medidas a temperatura  $T$  (algunos de los espectros  $R(t)$  se graficaron en la Figura 9.14).  $T$  está expresada en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $f$  y  $\delta$  en  $\%$  y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m $^2$ . Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

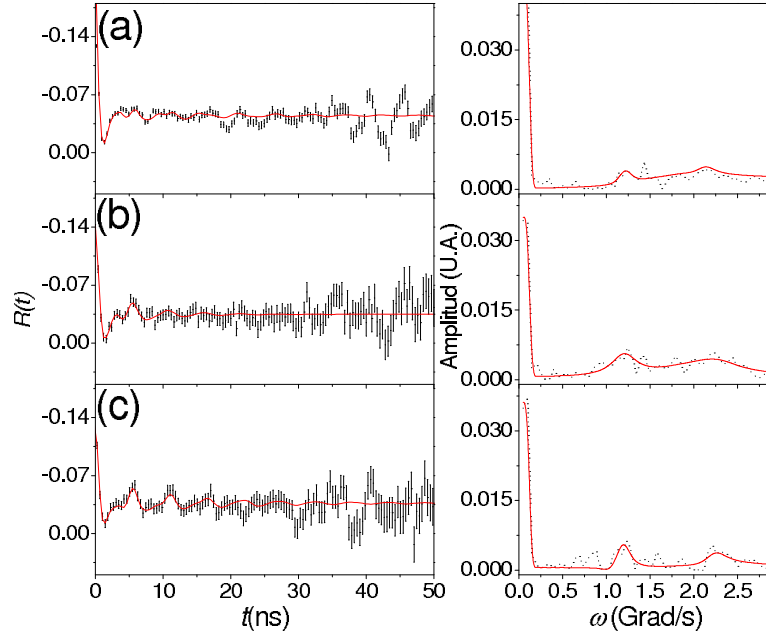


Figura 9.16: Espectro  $R(t)$  a  $T_{amb}$  (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) para  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  a) medido luego de la implantación, b) luego de un tratamiento térmico de 2 h a 1000 °C y c) luego de múltiples tratamientos a 1200 °C (acumulando 20 h). Las líneas continuas corresponden a los ajustes por cuadrados mínimos de la ecuación 4.15 a los espectros  $R(t)$ . La línea continua en cada espectro de Fourier es la transformada del ajuste del espectro  $R(t)$  respectivo.

#### 9.4.2. Medidas en $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$

En la Figura 9.16 se muestran algunos espectros  $R(t)$  seleccionados, que muestran la evolución de la señal con los sucesivos tratamientos a  $T_{tt}$ . Se ajustaron dos interacciones, llamadas INT1 y INT2, cuyos parámetros hiperfinos se encuentran en la Tabla 9.11. Como puede apreciarse, aún luego de los tratamientos indicados las interacciones se encuentran muy distribuidas.

En la Figura 9.17 se muestra una selección de espectros  $R(t)$  y sus respectivas transformadas de Fourier correspondientes a la serie de mediciones PAC en función de la temperatura  $T$  luego de los tratamientos térmicos. Los parámetros hiperfinos correspondientes a los ajustes se encuentran en la Tabla 9.12. En estos casos, el aumento en  $T$  mejora la señal y produce una disminución de un 20 % en el valor de  $\omega_Q$  de la interacción INT1.

Al aumentar  $T$ , las interacciones INT1 y INT2 se encuentran mejor definidas. La interacción INT1 se caracteriza por un valor de  $\eta$  bajo (menor a 0.2) y  $\omega_Q$  decreciente y continuo con  $T$ , mientras que para la interacción INT2 se obtiene  $\eta > 0.5$ . y  $\omega_Q$  prácticamente constante (ver Figura 9.18).

En este experimento, midiendo a  $T > 300$  °C, se encontraron dos interacciones bien definidas en los espectros  $R(t)$ , y a diferencia del caso  $\text{La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , no se necesitó de una tercera interacción para ningún rango de temperaturas. Los parámetros hiperfinos obtenidos y su dependencia con la temperatura permiten asignar la interacción mayoritaria INT1 a la sonda localizada sustitucionalmente en el sitio del catión, mientras que la INT2 se debe a la aparición de una segunda

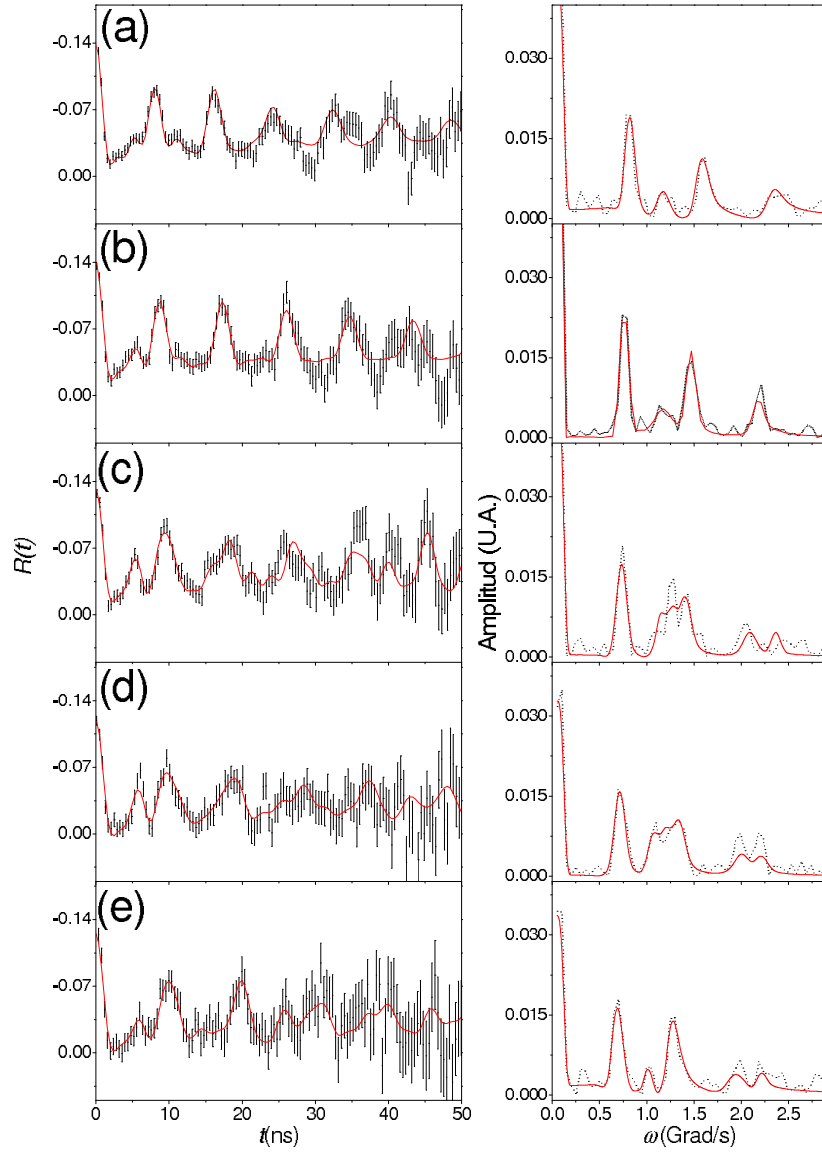


Figura 9.17: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su transformada de Fourier (derecha) para  $\text{Nd}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  medidos a a) 300 °C, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C y e) 1100 °C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes por cuadrados mínimos de la ecuación 4.15 a los espectros  $R(t)$ . La línea continua en cada espectro Fourier es la transformada del ajuste del espectros  $R(t)$  respectivo.

fase no identificada por DRX, y no asociable, como en el caso  $A\text{-La}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$ , con la formación de embriones de alguna fase del  $\text{HfO}_2$ , dado su alto valor de  $\eta$ .

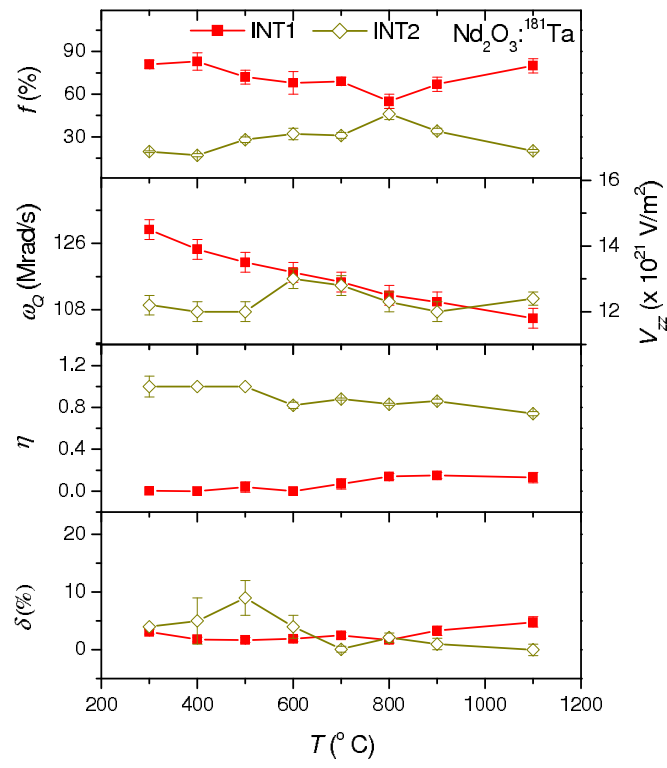


Figura 9.18: Fracciones relativas y parámetros hiperfinos en función de la temperatura  $T$  obtenidos para  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ .

$\text{Nd}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow) ^{181}\text{Ta}$										
$T_{tt}$	INT1					INT2				
	$f_1$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$	$f_2$	$\omega_Q$	$\eta$	$\delta$	$V_{zz}$
Sin tratar	9(6)	180(4)	0.31(5)	4(3)	20.1(4)	92	248(10)	0.5(1)	37(12)	27(1)
1000	46	190(13)	0.2(2)	13(5)	21(1)	54	190	1.00	30	21.2(4)
1200	36(8)	187(4)	0.18(6)	6(2)	20.9(4)	65	230	0.6(3)	35	25.7(5)

Tabla 9.11: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones en  $\text{Nd}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  luego de los tratamientos térmicos a  $T_{tt}$  (espectros  $R(t)$  en Figura 9.16).  $T_{tt}$  está expresada en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $f$  y  $\delta$  en %,  $\omega_Q$  está expresada en Mrad/s y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m $^2$ . La primer fila corresponde al ajuste de la muestra sin tratamiento térmico. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

$\text{Nd}_2\text{O}_3:(^{181}\text{Hf} \rightarrow) ^{181}\text{Ta}$								
$T$	INT1				INT2			
	$f_1$	$V_{zz}$	$\eta$	$\delta$	$f_2$	$V_{zz}$	$\eta$	$\delta$
300	81(3)	14.5(3)	0.002	3.1(4)	19.5(7)	12.2(3)	1.0(1)	4
400	83(6)	13.9(3)	0.00	1.8(4)	17(1)	12.0(3)	1.00	5(4)
500	72(5)	13.5(3)	0.04(5)	1.7(4)	28(2)	12.0(3)	1.00	9(3)
600	68(8)	13.2(3)	0.00	1.9(5)	32(4)	13.0(3)	0.82(3)	4(2)
700	69(3)	12.9(3)	0.07(5)	2.5(5)	31(2)	12.8(3)	0.88(1)	0.1(5)
800	55(5)	12.5(3)	0.14(3)	1.7(6)	46(4)	12.3(3)	0.83(1)	2.1(8)
900	67(5)	12.3(3)	0.15(3)	3.3(8)	34(2)	12.0(3)	0.86(2)	1(1)
1100	80(5)	11.8(3)	0.13(5)	4.8(9)	20(1)	12.4(3)	0.74(2)	0(1)

Tabla 9.12: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones en  $\text{Nd}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$  para las medidas a temperatura  $T$  (algunos de los espectros  $R(t)$  se graficaron en la Figura 9.17).  $T$  está expresada en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $f$  y  $\delta$  en %, y  $V_{zz}$  en unidades de  $10^{21}$  V/m $^2$ . Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

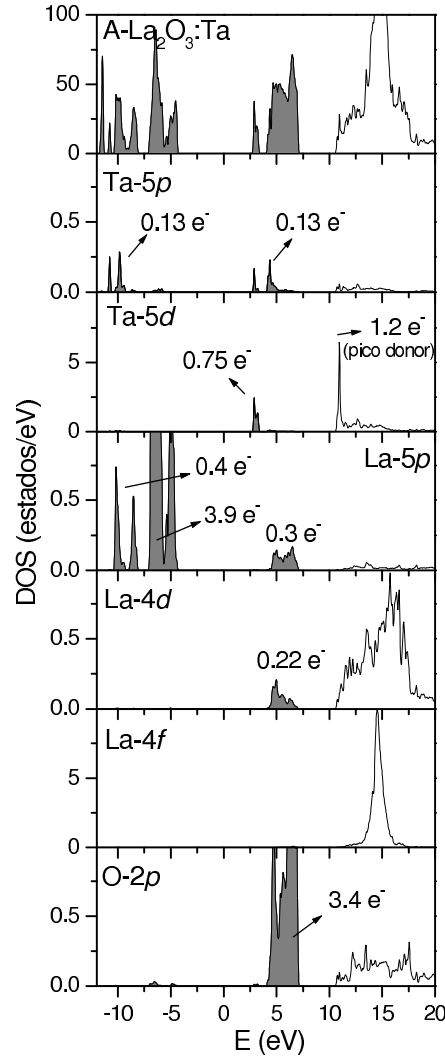


Figura 9.19: DOS y PDOS según orbitales relevantes de los átomos Ta, La y O para  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , celda cargada relajada. El área sombreada indica estados ocupados. Nótese que las escalas verticales varían de un gráfico a otro.

## 9.5. Predicciones APW+lo en $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$

En esta Sección se presentan las predicciones APW+lo para los sistemas  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , usando el método de la supercelda, al igual que como se hizo para la impureza Cd en estos sesquióxidos (ver Sección 8.2). Se trabajó con una celda de dimensiones  $2a \times 2b \times 2c$ , siendo los parámetros de red los experimentales, con 100 puntos  $k$  en la zona de Brillouin y con  $RK_{\text{máx}} = 7$ .

Para estos sistemas se tuvieron en cuenta dos estados de carga para la supercelda: neutra y cargada (en este último caso se extrajeron 2 electrones de la supercelda y se compensó el desbalance de carga con un fondo negativo y homogéneo).

Celda	Estado	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta
No relajada		2.37, 2.45, 2.72	2.31, 2.40, 2.65
Relajada	Neutra	1.91, 1.92, 2.88	2.12, 2.30, 2.50
	Cargada	1.89, 1.89, 3.02	2.09, 2.22, 2.58

Tabla 9.13: Predicciones LDA para  $d_{NN}$  (en Å) en  $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta y  $A$ -Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta según las distintas estructuras y estados de carga.

### 9.5.1. DOS en $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta

En la Figura 9.19 se presenta a modo de ejemplo de estas estructuras hexagonales la DOS y sus distintas proyecciones para  $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta, usando la aproximación LDA en el caso de la celda cargada. La incorporación de la impureza Ta produce la aparición de un nivel donar bien definido en la DOS, con un fuerte carácter Ta-5d, ubicado sobre el fondo de la banda de conducción. Si se integra el mismo se tiene un carga de  $1.2 e^-$ . A este pico contribuyen mayoritariamente las simetrías  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  del átomo Ta.

### 9.5.2. Relajación de las estructuras $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta y $A$ -Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta

En la Tabla 9.13 se muestran los resultados para las distancias  $d_{NN}$  en el sitio de la impureza Ta. Se presentan los resultados correspondientes a las estructuras sin relajar y relajadas (resultantes de la minimización de las fuerzas atómicas), obtenidas para los dos estados de carga analizados con la aproximación LDA. Recuérdese que los valores de  $d_{NN}$  reportados en la Tabla corresponden a los tres posibles de acuerdo con la coordinación de 7 ONN del sitio catiónico.

En estos casos, la relajación de la estructura produce para ambos sistemas importantes cambios en las distancias  $d_{NN}$ . El mayor cambio estructural se observa para  $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta, donde los 4 ONN más cercanos a la impureza se acercan al relajar la estructura, disminuyendo la distancia en un 20 %, mientras que los 3 ONN más distantes se alejan, incrementando en un 6 % sus distancias. En forma global disminuye la distancia promedio  $\langle d_{NN} \rangle$  en un 5 %.

Por otra parte, a estructura relajada la extracción de carga de la celda tiene un efecto diferente sobre las distancias  $d_{NN}$  dependiendo del sistema. En  $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta la distancia promedio  $\langle d_{NN} \rangle$  aumenta levemente al extraer los dos electrones (de 2.32 Å a 2.37 Å), mientras que para  $A$ -Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta no se registra cambio en  $\langle d_{NN} \rangle$  (se mantiene en 2.32 Å).

### 9.5.3. GCE y $\rho(r)$ en $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta y $A$ -Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta

En la Tabla 9.14 se muestran los resultados correspondientes a  $V_{zz}$  en el sitio del Ta cuando la impureza reemplaza un catión La o Nd. Recuérdese que para esta estructura  $\eta = 0$  en los sitios catiónicos, y que  $V_{zz}$  se orienta según la dirección  $[0,0,1]$ .

Las relajaciones estructurales en estos casos (ver Tabla 9.13) producen un drástico cambio en la magnitud de  $V_{zz}$  en ambos sistemas. En este sentido, al relajar la estructura  $V_{zz}$  se incrementa en más del 200 % en el caso  $A$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta, y en más de 90 % en el caso  $A$ -Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta. En ambos sistemas, a estructura relajada la extracción de los dos electrones de la supercelda, además de



Celda	Estado	$\text{La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$	$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$
No relajada	Neutra	12.26	10.02
	Cargada	7.17	7.51
Relajada	Neutra	38.41	19.09
	Cargada	46.70	21.89
Resultado experimental		17.6(4)	14.5(3)

Tabla 9.14: Predicciones LDA para  $V_{zz}$  (en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>) en  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  según las distintas estructuras y estados de carga.

los cambios estructurales vistos, produce un aumento en  $V_{zz}$  de un 15-20 %. De esta manera, los valores de  $V_{zz}$  predichos por el método APW+lo resultan muy diferentes dependiendo del sistema considerado. En este punto debe señalarse que para estos sistemas  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  no se esperan tales diferencias, dadas sus similitudes estructurales (ver Tabla 6.6) y dado que las diferencias electrónicas debido a los cationes de la red huésped (los átomos Nd presentan electrones  $f$ ) se encuentran en los segundos vecinos a la sonda Ta. Un análisis más detallado del GCE en estos sistemas se encuentra actualmente en progreso.

Al comparar las predicciones de  $V_{zz}$  con las medidas PAC presentadas en las Secciones 9.4.1 y 9.4.2 no se encuentra un acuerdo con ninguno de los estados de carga de la supercelda analizados. En la Tabla 9.14 se han incluido los resultados experimentales determinados a  $T=100$  °C en el caso  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y a  $T=300$  °C en el caso  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , luego de realizar los distintos tratamientos térmicos sobre las muestras.

Si se consideran las celdas relajadas cargadas, la aproximación LDA predice los valores  $V_{zz}=46.70 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> en el caso  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $V_{zz}=21.89 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> en el caso  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ . En cambio, las medidas PAC con la sonda  $^{181}\text{Ta}$  a la mínima temperatura abordada han dado los valores  $17.6(4) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> y  $14.5(3) \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>, respectivamente. Debe destacarse que estos resultados corresponden a medidas a  $T=100$  °C en  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y a  $T=300$  °C en  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , y que  $V_{zz}$  disminuye significativamente al aumentar  $T$  (un 50 % y un 20 % al alcanzar los 1000 °C, respectivamente). De esta forma, no es posible encontrar un acuerdo entre las medidas PAC y las predicciones APW+lo.

Dado que las predicciones corresponden a  $T=0$  K, y que experimentalmente se encuentra un valor de  $V_{zz}$  fuertemente dependiente de  $T$  se concluye que la comparación con las medidas PAC realizadas no es posible en estos casos. Sin embargo, nótese que con una extrapolación de las medidas de  $V_{zz}$  vs.  $T$  a 0 K siguiendo la curva experimental se mejoraría el acuerdo con las predicciones APW+lo (ver Figuras 9.15 y 9.18).

Debe mencionarse que para el caso de la sonda  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  en  $A\text{-La}_2\text{O}_3$  también se observó experimentalmente una importante disminución en  $V_{zz}$  vs.  $T$ , pero sólo para  $T > T_{amb}$ , de forma tal que  $V_{zz}$  disminuye en un 30 % en el intervalo  $T_{amb} < T < 1400$  K. En cambio, en el intervalo  $12 \text{ K} < T < T_{amb}$   $V_{zz}$  permanece prácticamente constante (Lupascu *et al.*, 1996). De esta manera, en este sistema se encontró un acuerdo entre las predicciones APW+lo y las medidas de bajas temperaturas (ver Tabla 8.6). Es por ello que en el caso de la sonda  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  se considera que medidas a  $T$  menores a las abarcadas en este trabajo resultan necesarias para completar

el estudio iniciado para los sesquióxidos de esta fase. En tal caso, para obtener buena señal PAC tales medidas deberán realizarse en atmósfera inerte. Con nuevas medidas experimentales podrá encontrarse el origen de las discrepancias entre las predicciones teóricas del GCE y las medidas experimentales aquí presentadas, y podrá determinarse si las mismas se deben a un efecto de la temperatura sobre el GCE o a la presencia de un defecto estructural no considerado teóricamente.

Por último, en la Figura 9.20 se han graficado distintas proyecciones de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  sobre planos  $[110]$  y  $[001]$  en los que se encuentra la impureza. En este caso se aprecia que la carga asociada al nivel de impureza ( $\rho^{imp}(\mathbf{r})$ ) se desarrolla mayormente sobre el plano  $[001]$  (ver Figura 9.20f). En cambio, sobre el plano  $[110]$   $\rho^{imp}(\mathbf{r})$  adopta valores menores, apreciándose una mayor contribución de los ONN (Figura 9.20e).

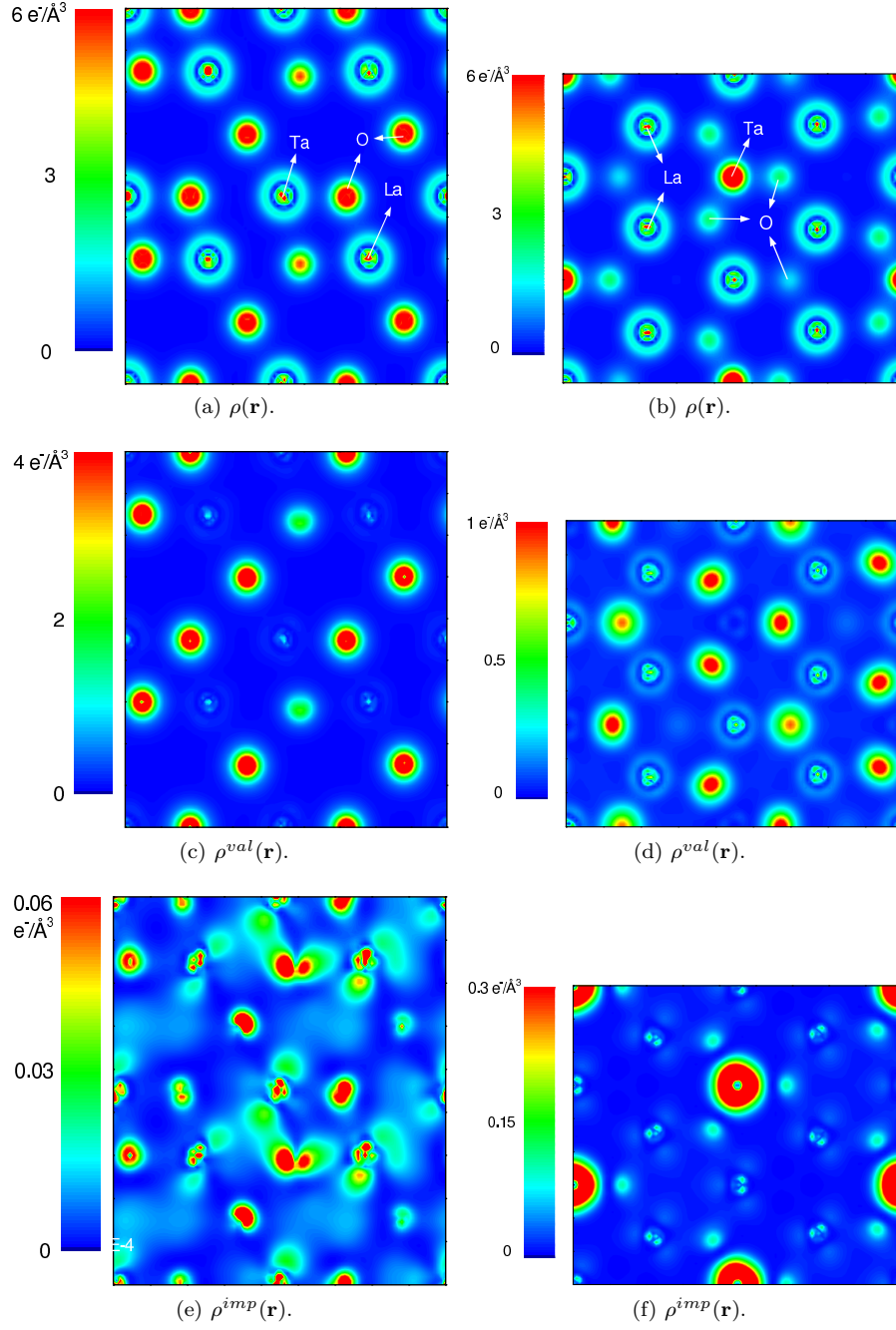


Figura 9.20:  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ : proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\rho^{val}(\mathbf{r})$  y  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$  sobre el plano  $[110]$  (columna izquierda) y sobre el plano  $[001]$  (columna derecha), en los que se encuentra la impureza Ta.



# Capítulo 10

## Discusión

En este Capítulo se realizará un resumen de los resultados obtenidos junto con una discusión global de los mismos. Se analizarán primero las predicciones *ab initio* obtenidas para las propiedades estructurales y electrónicas en los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , y se indicarán los cambios observados en las mismas al incorporar las impurezas Cd y Ta. En una segunda etapa se abordarán los resultados de medidas PAC realizadas en este trabajo, discutiendo en particular cómo se enmarcan los mismos dentro del conjunto de resultados experimentales reportados previamente. Durante el transcurso de este análisis se pretende evaluar el alcance de las predicciones provistas por el método de cálculo para los sistemas estudiados<sup>1</sup>.

### 10.1. Predicciones APW+lo

#### 10.1.1. DOS de los sesquióxidos puros y dopados

En esta Tesis se usó el método APW+lo con las aproximaciones usuales a la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  (aproximaciones LDA y WC-GGA) para calcular la DOS en los sistemas  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , mientras que para los óxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  se estudió el efecto del parámetro  $U$  de Hubbard. En todos los casos, en general, las DOS obtenidas se encuentran en buen acuerdo con los resultados previos existentes en la literatura.

Para  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (cuyos cationes pertenecen al grupo IIIB) se predice una banda de valencia con carácter de tipo O-2p, y una banda de conducción debido a los orbitales  $d$  del catión, ambas separadas por una banda de energía prohibida de ancho  $E_g$  de unos 4 eV. Para  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (cuyos cationes pertenecen al grupo IIIA) el valor de  $E_g$  es menor (del orden de los 2 eV), y el fondo de la banda de conducción se debe a los orbitales  $s$  del catión. Esta diferencia distintiva en el *gap* en estos últimos dos sistemas es característica de los llamados óxidos conductores transparentes (TCOs). La configuración de la estructura de bandas y el menor valor de  $E_g$  calculado en estos sistemas respecto de los casos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (e incluso

---

<sup>1</sup>A fin de permitir una mejor lectura, en este Capítulo serán omitidas las referencias a los trabajos de otros autores citados oportunamente en los Capítulos previos.

de los  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) resulta fundamental para entender las diferencias observadas posteriormente al incorporar las impurezas donoras Ta.

Para los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  las aproximaciones LDA, LSDA y WC-GGA predicen en general un estado fundamental de tipo metálico para estos compuestos, en desacuerdo con el carácter semiconductor observado experimentalmente. Se predice en estos casos una banda estrecha con carácter Ln-4*f* parcialmente llena en torno de la energía  $E_F$ . La corrección coulombiana aplicada en estos orbitales, dada por la aproximación LSDA+*U*, produce un desdoblamiento de esta banda, separando los niveles 4*f* ocupados de los vacíos en una energía dada por *U*. La elección del valor  $U = 0.8$  Ry se realizó analizando previamente otros valores y los antecedentes encontrados en la literatura.

De esta manera, siempre que se logró predecir el carácter semiconductor se obtuvo un ancho para la banda de energía prohibida  $E_g$  menor al determinado experimentalmente. Como se mencionó, esta limitación es conocida y no invalida una descripción de la estructura de bandas ni el cálculo de distintos observables que dependen del estado fundamental, como el GCE.

Luego, mediante los distintos mecanismos de aproximación a  $E_{xc}$ , en todos los casos  $\text{RE}_2\text{O}_3$  puros analizados se logró predecir correctamente la naturaleza semiconductora de los compuestos. Se encontró una pequeña hibridización en las bandas de valencia y conducción, en acuerdo con la imagen mayoritariamente iónica a partir de la cual suele modelarse a estos sistemas.

Al igual que en  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , para los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  estudiados con la aproximación LSDA+*U* la banda de valencia tiene un carácter mayoritariamente O-2*p*, y se encuentra separada en unos 4 eV de la banda de conducción, compuesta mayormente de estados Ln-4*d*. En general, usando  $U = 0.8$  Ry el desdoblamiento producido en la banda Ln-4*f* es tal que los estados 4*f* ocupados conforman una banda estrecha por debajo de la banda de valencia, en acuerdo con el carácter localizado de los electrones 4*f*.

Las características observadas en las DOS y PDOS de los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  se analizaron además en el espacio directo a través de distintas proyecciones de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . En particular se mostró gráficamente la pequeña participación de los estados de catión en la banda de valencia, para lo cual se proyectó la densidad  $\rho^{val}(\mathbf{r})$ , correspondiente a los estados con energías en el intervalo correspondiente a tal banda. Mediante este método se apreció además que, al analizar  $\rho(\mathbf{r})$  en el caso de los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , la aplicación del término de Hubbard localiza los electrones 4*f* en los sitios de catión sobre los cuales se aplica.

Para las dos fases cristalinas estudiadas, A y C, la incorporación de una impureza sustitucional Cd o Ta produce la aparición de niveles aceptores o donores, respectivamente. La única excepción se registró para la fase A dopada con Cd, donde el cambio de un átomo RE por Cd (mediante el método de la supercelda en los sistemas A- $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  y A- $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ ) no permitió distinguir en forma clara la aparición de un pico de impureza aceptor.

Para la estructura bixbyíta dopada con Cd se obtuvo un pico aceptor sobre el tope de la banda de valencia, de carácter Cd-4*d*, hibridizado con los estados tipo *p* de los ONN. La

distribución de las distintas simetrías  $d$  en torno de este pico depende del sitio en que se incorpore la impureza, de forma tal que en el caso particular del Cd en el sitio C se tiene un doble pico de impureza sobre el tope de la banda de valencia. Por otra parte, la energía de separación del nivel de impureza respecto de la banda de valencia depende en general del sistema  $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{Cd}$  considerado. En particular, para los sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3:\text{Cd}$  estudiados en este trabajo tal separación es del orden de 0.1 eV, similar a los casos donde el catión de la red original no es un lantánido (en acuerdo con el estudio de Muñoz (2011)). En todos los casos el pico de impureza tiene fuerte carácter Cd-4*d*, por lo que el llenado del nivel de impureza se corresponde con una localización espacial de la carga adicionada en el entorno de la impureza.

Resultados similares se volvieron a observar al dopar las bixbyitas con la impureza Ta. Sin embargo, en estos casos, dependiendo de la localización relativa del nivel de impureza donador respecto de la banda de conducción y de su hibridización con los estados correspondientes a otros átomos del sistema, la carga con que se ocupa el nivel de impureza puede encontrarse espacialmente localizada, como en el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ta(D)}$ , o deslocalizada, como sucede en  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ . En este último caso el pico donador se encuentra hibridizado con los estados del fondo de la banda de conducción, región que, como se mencionó, es de carácter In-5*s*.

El uso de distintas proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  permitió estudiar sobre el espacio directo las características observadas en las PDOS en los distintos sistemas dopados. En particular se analizó la distribución de los estados correspondientes al nivel de impureza a través de proyecciones de  $\rho^{imp}(\mathbf{r})$ .

Para los sesquióxidos con fase A dopados ( $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), las DOS resultan similares a las obtenidas en bixbyitas, con la salvedad que para la impureza Cd no se distingue un nivel aceptor separado de la banda de valencia, sino que la carga Cd-4*d* se encuentra integrada a la banda de valencia de carácter mayoritariamente O-2*p*. En el caso de la impureza Ta, se observó la aparición de un nivel donador Ta-5*d* integrado al fondo de la banda de conducción de carácter Ln-4*d*.

### 10.1.2. Propiedades estructurales de los sesquióxidos puros y dopados

En las Secciones 6.3 y 6.5 se presentaron las predicciones correspondientes a diferentes propiedades estructurales de los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , tales como parámetros de red del equilibrio, coordenadas internas refinadas y módulos de compresibilidad. Se comprobó que, en general, las predicciones del método de primeros principios (según las distintas aproximaciones a  $E_{xc}$ ) están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Los parámetros de red teóricos ( $a_0$  para la fase C y  $a_0$  y  $c_0$  para la fase A) son menores a los experimentalmente determinados a temperatura ambiente, lo cual está de acuerdo con la capacidad del método teórico, mientras que el módulo de compresibilidad predicho para cada sistema es en general mayor al experimental. Además, para los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , el volumen de la celda unidad disminuye con el número atómico del catión  $Z_{\text{Ln}}$  para ambas fases, en acuerdo con el fenómeno de la “contracción lantánida”.

Adicionalmente, se estudió la transición de fase  $C \rightarrow A$ , encontrando un excelente acuerdo con las determinaciones experimentales para la presión de transición  $P_{tran}$ , necesaria para transformar la estructura del sesquióxido de bixbyíta a la fase hexagonal. En los sistemas  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$  y  $Tl_2O_3$  el método APW+lo no predice tal transición, mientras que para el conjunto de los sesquióxidos  $Ln_2O_3$  el valor de  $P_{tran}$  aumenta con  $Z_{Ln}$ .

En todos los sistemas sin dopar se utilizó además el mecanismo de minimización de las fuerzas sobre los átomos para determinar las coordenadas internas refinadas ( $u$ ,  $v$  para la fase A, y  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y  $u$  para la fase C). Las mismas están en muy buen acuerdo con las coordenadas determinadas experimentalmente.

Según se demostró, la incorporación de un átomo Cd o Ta sustituyendo un catión de la red huésped  $RE_2O_3$  induce importantes cambios estructurales en la primera esfera de coordinación de la impureza. En el caso particular de la estructura bixbyíta, la impureza intenta reproducir el entorno que tiene en su propio óxido, de acuerdo con la coordinación de 6 ONN. Esto significa que para ambos sitios catiónicos de la estructura (C y D) un átomo Cd produce un aumento en las distancias a sus oxígenos primeros vecinos  $d_{NN}$  respecto de los valores en el sistema  $RE_2O_3$  puro, mientras que el átomo Ta produce disminuciones en  $d_{NN}$ .

En el caso de la fase A también se obtuvieron importantes cambios en las distancias  $d_{NN}$  al incorporar las impurezas. La diferencia en las relajaciones estructurales para esta fase respecto de las obtenidas para la estructura bixbyíta se asocia a que en este caso se tiene una coordinación de primeros vecinos de los sitios catiónicos diferente (con 7 ONN).

### 10.1.3. El GCE en los sesquióxidos puros y dopados

En general las predicciones para  $V_{zz}$  y  $\eta$  no dependen de la aproximación a  $E_{xc}$  utilizada, ya se trate del GCE en un sitio catiónico de un sistema  $RE_2O_3$  puro o en un sitio de impureza Cd o Ta.

Para los sistemas puros el estudio del GCE se focalizó en los sitios catiónicos RE de la estructura bixbyíta. En estos casos el método APW+lo predice que la mayor contribución al observable es debido a la carga del catión tipo  $p$  presente en la banda de valencia, a excepción del caso  $In_2O_3$ , donde  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{dd}$  resultan comparables, y puntualmente en algunos casos  $Ln_2O_3$  con la aproximación LSDA+ $U$ , donde  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{ff}$  también resultan comparables. De esta manera se demostró que la falta de esfericidad en  $\rho(\mathbf{r})$  (la cual origina el GCE en el sitio analizado) corresponde en general a estados de valencia tipo  $p$  del catión RE.

Para los sistemas  $C-Ln_2O_3$  en particular, las aproximaciones LDA y LSDA predicen que para ambos sitios catiónicos las contribuciones  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{ff}$  tienen signos opuestos, y sus magnitudes disminuyen monótonamente al aumentar el parámetro de red  $a$ , siendo en general  $V_{zz}^{ff}$  despreciable frente a  $V_{zz}^{pp}$ . De esta forma el valor de  $V_{zz}$  permanece aproximadamente constante a lo largo de la serie. Con la aproximación LSDA+ $U$  el comportamiento monótono con  $a$  en estas contribuciones se pierde, pero se mantiene una correlación entre  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{ff}$ , de forma tal



que si una contribución aumenta respecto del caso LSDA la otra disminuye.

Al comparar con los resultados experimentales existentes se encontró que en los casos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  las predicciones APW+lo de GCE están en excelente acuerdo con las medidas NQR y NMR. Al considerar determinaciones del GCE provenientes de la técnica MS, se encontró un buen acuerdo entre teoría y experimento para los casos  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , mientras que para el sistema  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  el acuerdo es pobre, ya que la predicción subestima la magnitud de  $V_{zz}$  para ambos sitios catiónicos. Como se discutió, dado que en este último caso el cociente  $|V_{zz}^D|/|V_{zz}^C|$  está en buen acuerdo con el resultado experimental, la discrepancia puede deberse al uso de un valor incorrecto del momento cuadrupolar  $Q$  del estado sensible del  $^{169}\text{Tm}$ . Sin embargo, la discrepancia entre la predicción APW+lo del GCE en  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  y los resultados experimentales obtenidos con las técnicas hiperfinas MS y PAC sugiere que el método teórico no describe adecuadamente al GCE. En este sentido, la rica evidencia experimental en el caso  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  da cuenta de la existencia de importantes discrepancias entre la predicción teórica del GCE y las determinaciones experimentales. Para este sistema la teoría falla en la predicción del GCE en ambos sitios:  $|V_{zz}^C|$  es subestimado, mientras que  $|V_{zz}^D|$  es sobrestimado, por lo que las diferencias no pueden asociarse al uso de un valor de  $Q$  incorrecto. Sin embargo, si se comparan las predicciones APW+lo con los valores de GCE medidos a  $T > 750$  K se tiene un mejor acuerdo, y el cociente  $|V_{zz}^D|/|V_{zz}^C|$  experimental resulta similar al obtenido para el resto de las bixbyitas.

Dado que no existe un comportamiento común para la dependencia de  $V_{zz}$  con  $T$  en los distintos compuestos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , cada caso debe ser analizado por separado. Mediante un análisis detallado que tuvo en cuenta las particularidades de cada medida del GCE en función de  $T$  disponible y el hecho que los cálculos APW+lo corresponden a  $T = 0$  K y a una situación donde la contribución  $V_{zz}^{ff}$  es minoritaria, se dedujo que en general el método teórico falla en la descripción de la población de los orbitales  $\text{Ln-}4f$ . Es por esta razón que el muy buen acuerdo entre teoría y experimento en sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  se reduce a casos donde la capa  $4f$  es esférica, como naturalmente sucede en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , o como experimentalmente puede conseguirse a altas temperaturas en otros compuestos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , dado que bajo esta condición se argumenta que se consigue una contribución  $V_{zz}^{ff}$  nula por considerarse que los distintos orbitales  $4f$  quedan igualmente poblados. Los resultados de  $V_{zz}$  vs.  $T$  obtenidos con MS en  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y con PAC en  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  confirman esta hipótesis.

Como conclusión del estudio del GCE en los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , cabe destacar entonces el caso de los sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , donde teniendo en cuenta la correlación de los electrones  $\text{Ln-}4f$  y habiendo logrado una correcta descripción de la estructura de bandas con el método  $\text{LSDA}+U$ , la aplicación de la corrección dada por  $U$  no mejoró las predicciones del GCE en los sitios catiónicos de la red. En este sentido, un método de cálculo que tenga en cuenta la población de los subniveles  $\text{Ln-}4f$  deberá considerarse a fin de resolver en una forma completa la estructura electrónica de estos sistemas.

En el caso de los sistemas dopados estudiados, si bien el nivel de impureza tiene carácter

$d$ , el GCE en el sitio de la impureza se debe mayormente a la carga de valencia tipo  $p$ . Se demostró que el GCE es altamente sensible a las relajaciones estructurales predichas a través del método de primeros principios, de forma tal que su consideración resulta fundamental para describir adecuadamente el entorno de la impureza. En este sentido, para el caso de la estructura bixbyíta, los resultados experimentales encontrados en la literatura convalidan ampliamente las predicciones teóricas de GCE realizadas en estructuras relajadas. A su vez, de la comparación entre las predicciones y los resultados experimentales se encontró que para el caso de la celda cargada se obtiene el mejor acuerdo. La excepción a este acuerdo general se observó en  $C$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  y  $C$ - $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , lo cual motivó un estudio experimental posterior más detallado para estos casos.

A partir de las predicciones obtenidas sobre los sistemas  $C$ - $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:Cd}$  con estructuras relajadas se dedujo que el GCE predicho en el sitio de impureza depende mayoritariamente de la geometría local. Para ello se comprobó que un cambio de los cationes vecinos no altera el GCE predicho en el sitio Cd. De esta manera, en los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  dopados los electrones Ln-4f no tienen prácticamente ninguna influencia sobre el GCE en el sitio de impureza.

Se mostró que para las bixbyítas dopadas con Cd o Ta las sistemáticas del GCE predichas estuvieron en general en muy buen acuerdo con las medidas experimentales. Para la impureza Cd, la bondad de los cálculos realizados permite incluso inferir el GCE en otros sesquióxidos no abordados a través de la interpolación de las predicciones obtenidas. En cambio, para la impureza Ta, en  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  se requiere considerar dos estados de carga distintos para tener un acuerdo con los resultados experimentales del GCE, mientras que para  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ta}$  las predicciones APW+lo no estuvieron en buen acuerdo con los resultados experimentales previos. Por estos motivos se realizaron nuevas medidas PAC en estos casos. En  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , la nueva determinación del GCE no cambió significativamente de las previamente reportadas, mientras que para  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  se pudieron asignar correctamente las interacciones hiperfinas observadas con el respaldo de los cálculos APW+lo, resolviendo la controversia existente en la interpretación de los resultados PAC para este sistema. De esta manera mejoró el acuerdo global entre teoría y experimentos para la sistemática del GCE en bixbyítas dopadas con Ta.

Como se vio, la geometría de los sitios catiónicos determina las direcciones principales del GCE.  $V_{zz}^D$  se encuentra en la dirección  $[1,1,1]$ , mientras que para  $V_{zz}^C$  no se distingue una única dirección común a todos los sistemas analizados (dado que  $\eta^C \approx 1$ , dependiendo del caso estudiado la dirección de  $V_{zz}^C$  es  $[0,1,0.7]$  o  $[0,-0.7,1]$ ).

La variación del GCE con el estado de carga de la celda, y en particular el cambio en las contribuciones  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{dd}$ , se correlacionó con las distintas contribuciones al nivel de impureza presentadas a través de distintas PDOS. En este sentido, si bien el nivel de impureza tiene su origen en las distintas simetrías  $d$  de la impureza, pudiendo haber una importante hibridización con estados de otros átomos del sistema (principalmente con los ONN), en todos los casos estudiados la contribución mayoritaria a  $V_{zz}$  es de tipo  $p$ , si bien hay casos donde  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{dd}$  son comparables (como por ejemplo en  $C$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ ). La incidencia de los electrones  $p$  en  $V_{zz}$  está de acuerdo con la cercanía de los nodos de la distribución radial  $P_{nl}(r)$  correspondiente

al núcleo de interés, según se argumentó en la Sección 3.3 a partir de un enfoque atómico al problema del GCE. Para los sistemas estudiados se demostró que en general esta contribución mayoritaria a  $V_{zz}$  corresponde a estados de la banda de valencia en el sistema semiconductor, independientemente de si se trata de un sesquióxido dopado o no. De esta manera, al estudiar el GCE debe replantearse la identificación de las contribuciones según los distintos orbitales de cada átomo, puesto que el objeto de estudio es el sistema semiconductor, y las contribuciones mayoritarias al GCE pertenecen a la banda de valencia de este sistema.

Para los sesquióxidos de fase A dopados el comportamiento del GCE es en general similar al visto en bixbyitas dopadas. En este sentido, para la impureza Cd se obtuvo teóricamente un GCE que no varía con el estado de carga de la supercelda, el cual se encuentra en muy buen acuerdo con el determinado experimentalmente a bajas temperaturas en los compuestos  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$ . Por otro lado, para la impureza Ta el GCE varía fuertemente con el estado de carga de la celda, y las predicciones APW+lo en este caso no se corresponden con las medidas PAC a  $T > T_{amb}$  realizadas en este trabajo sobre los compuestos dopados  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ .

## 10.2. Resultados experimentales del GCE en los sesquióxidos estudiados

Utilizando la técnica PAC se realizaron nuevas determinaciones del GCE en los compuestos  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{44}\text{Sc}$ ,  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ ,  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ ,  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , los cuales resultaban de particular interés en el contexto del estudio *ab initio* del GCE propuesto.

Usando la sonda  $^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$  se determinó mediante PAC el GCE en los sitios catiónicos del sesquióxido  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . El uso de esta sonda en particular resultó un desafío experimental, dado que por sus características resulta poco habitual en espectroscopía PAC por su difícil aplicación.

Los casos  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  se estudiaron a fin de analizar en detalle la región de la sistemática del GCE correspondiente a bajos valores del parámetro de red  $a$ . Este análisis se realizó dado que, en particular, para  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  los valores de  $V_{zz}$  reportados para los sitios de impureza son mucho menores a los medidos en otras bixbyitas dopadas con la sonda  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta})$ . En cambio, en el compuesto  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , las medidas PAC previas del GCE no resultaron concluyentes, de forma tal que una nueva medida del GCE se consideró necesaria a fin de resolver la controversia existente en la literatura respecto de la caracterización e interpretación del espectro PAC en este compuesto.

Por otro lado, en  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  las determinaciones del GCE aquí presentadas son las primeras realizadas para estos compuestos. En estos casos, el difícil acceso a otros sesquióxidos de la misma fase acotó la posibilidad de un estudio teórico y experimental sistemático sobre la serie  $A\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ , como el realizado para la estructura bixbyita.

### 10.2.1. $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{44}\text{Sc}$

Para este compuesto se encontraron dos interacciones hiperfinas bien definidas a partir del espectro  $R(t)$  medido a temperatura  $T_{amb}$ . Los parámetros  $V_{zz}$  y  $\eta$  obtenidos de los ajustes permitieron asignar las interacciones a la sonda localizada en los sitios catiónicos libres de defectos D y C de la estructura bixbyíta.

Los resultados experimentales conseguidos con esta técnica se encuentran en excelente acuerdo con los provenientes de determinaciones MAS-NMR con  $^{45}\text{Sc}$  reportados por otros autores y, al igual que éstas, en acuerdo con las predicciones APW+lo del GCE realizadas en este trabajo.

Por último, mediante la espectroscopía PAC con  $^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$  se registró una preferencia de la sonda por el sitio C, de forma tal que  $f_C/f_D \approx 8$ . La diferencia observada respecto de la abundancia relativa de los sitios en la estructura ( $f_C/f_D = 3$ ) pudo ser explicada mediante cálculos APW+lo de energía en el sistema dopado  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ .

### 10.2.2. $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ y $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$

En estos casos se trabajó ajustando en general dos interacciones a los espectros  $R(t)$ . Se comprobó que la señal PAC mejora al aplicar tratamientos térmicos y aumentar la temperatura de medida  $T$ , dado que mediante estos mecanismos se logra remover el daño producido durante la implantación, lo cual se evidenció por el aumento en las intensidades de las frecuencias de transición en el espectro Fourier, el carácter monótono de los parámetros hiperfinos al aumentar  $T$  y la simultánea disminución de sus distribuciones  $\delta$ .

La asignación de las interacciones hiperfinas obtenidas a sondas localizadas en los sitios regulares de la red se realizó considerando los valores de los parámetros hiperfinos ajustados a los respectivos espectros y su buena definición y dependencia continua para el rango de temperaturas estudiado. De esta manera, las interacciones medidas corresponden a la impureza ( $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ ) sustitucionalmente localizada en los sitios catiónicos C y D de la estructura.

Las nuevas determinaciones PAC en estos compuestos presentaron algunos cambios importantes respecto de las reportadas en trabajos previos.

En el caso  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , se encontró en particular una disminución del valor del parámetro  $\eta^C$  respecto de los valores reportados previamente, lo cual mejora levemente el acuerdo con las predicciones APW+lo. En este sistema el mejor acuerdo entre teoría y experimento no se consigue de comparar con el caso de la celda cargada, como sucedió para las restantes bixbyítas dopadas. Sin embargo, medidas a temperaturas menores a las abarcadas experimentalmente en este estudio se consideran necesarias si se pretende que el experimento valide un estado de carga en particular de los analizados teóricamente.

En el caso  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , las interacciones determinadas dan cuenta de un parámetro  $\eta^C \approx 0.1$ , el cual se encuentra respaldado por las predicciones de primeros principios. Este resultado ayuda a cerrar una controversia en la interpretación de los espectros PAC para este sistema, dado que en los trabajos previos la asignación de las interacciones se realizó considerando la geometría de la estructura bixbyíta, de forma tal que  $\eta^C > 0.5$ . De esta manera no eran tenidas en cuenta

las relajaciones estructurales en el entorno de la impureza, las cuales sí fueron consideradas en este trabajo con el método APW+lo.

### 10.2.3. $\text{La}_2\text{O}_3\cdot^{181}\text{Ta}$ y $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot^{181}\text{Ta}$

En estos casos fueron necesarios varios tratamientos térmicos y medir a  $T > 300^\circ\text{C}$  para tener interacciones mayoritarias bien definidas en los espectros  $R(t)$  (INT1 y INT2). La disminución en la distribución de frecuencias  $\delta$  a altas temperaturas y el carácter monótono de los parámetros hiperfinos al aumentar  $T$  indicó una exitosa eliminación del daño por radiación. Los parámetros hiperfinos de las interacciones ajustadas junto a los difractogramas tomados en las muestras inactivas sometidas a los mismos tratamientos permitieron asignar la interacción mayoritaria INT1 (con  $\eta < 0.2$ ) a la sonda localizada sustitucionalmente en el sitio del catión de la estructura.

Se discutió el origen de la segunda interacción, INT2 (con  $\eta > 0.5$ ), asociada con la formación de otra fase durante los tratamientos. En el caso  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot^{181}\text{Ta}$  se sugirió que tal interacción es compatible con tres escenarios posibles. En este sentido, una posibilidad es la formación de la fase B, y otra alternativa consiste en la formación de un embrión de la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$ . La tercer alternativa consiste en la formación de una fase debido a la alta higroscopía de este compuesto. Se encontró adicionalmente en este compuesto una interacción minoritaria INT3 de baja contribución al espectro PAC.

Se observó en particular que la frecuencia  $\omega_Q$  correspondiente a la interacción INT1 decrece con  $T$ , variando considerablemente en el rango de temperaturas estudiado (50 % para  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot^{181}\text{Ta}$ ). Los valores  $V_{zz}$  predichos por los cálculos APW+lo en estos sistemas discrepan de los experimentales, siendo los valores teóricos mucho mayores a los medidos (en el caso  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Ta}$  los valores predichos superan a los medidos en más de un 100 %). Dado que para la sonda  $^{181}\text{Ta}$  la variación de  $\omega_Q$  con  $T$  es similar a la reportada por otros autores para el compuesto  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot^{111}\text{Cd}$ , y que en este último caso el acuerdo con las predicciones APW+lo se da a temperaturas menores a las abarcadas en este estudio, se discutió que medidas adicionales con la sonda  $^{181}\text{Ta}$  a temperaturas menores en estos compuestos resultan necesarias para resolver el origen de las discrepancias entre teoría y experimento observadas. En este sentido, de acuerdo con el estudio realizado, las diferencias entre las predicciones teóricas del GCE y las medidas experimentales pueden deberse a un efecto de la temperatura sobre el GCE o a la presencia de un defecto estructural no considerado teóricamente.

Se concluyó entonces que para los compuestos  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot^{181}\text{Ta}$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot^{181}\text{Ta}$  nuevas medidas PAC de bajas temperaturas son necesarias a fin de completar el estudio teórico y experimental comenzado.



## Capítulo 11

# Conclusiones

Los métodos experimentales y de primeros principios utilizados en esta Tesis permitieron ampliar el conocimiento de las propiedades estructurales y electrónicas de los sesquióxidos de tierras raras ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ), puros y dopados con impurezas aceptoras y donoras, como así también ponderar la capacidad predictiva del método teórico utilizado.

Se mostró que, en general, las predicciones del método APW+lo referidas a las propiedades estructurales y a las densidades de estados de los sistemas puros y dopados abordados resultan muy buenas. A su vez, se logró predecir exitosamente mediante el método de primeros principios la presión a la cual se produce la transición de fase  $\text{C} \rightarrow \text{A}$ , la cual recientemente ha sido objeto de diversos estudios experimentales.

Entre los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , se estudió el caso de los sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , los cuales involucran a los electrones  $\text{Ln-}4f$  fuertemente correlacionados. Se verificó que para reproducir el carácter semiconductor de estos sistemas el método  $\text{LSDA}+U$  resulta adecuado, aplicando el parámetro  $U$  de Hubbard a los orbitales  $\text{Ln-}4f$ .

Mediante el método APW+lo se encontró que para los sistemas sin dopar las DOS se componen de una banda de valencia con carácter de tipo  $\text{O-}2p$ , separada en unos 4 eV de una banda de conducción que se debe generalmente a orbitales  $d$  del catión respectivo. La excepción a este resultado general se vio para los TCOs estudiados:  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , donde el ancho de banda prohibida es menor, y al fondo de la banda de conducción contribuyen los orbitales  $\text{In-}s$  y  $\text{Tl-}s$ , respectivamente. Adicionalmente, dependiendo del valor del parámetro  $U$ , en los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  puede tenerse una contribución  $\text{Ln-}4f$  en las bandas de valencia y conducción.

La incorporación de una impureza Cd o Ta en los sitios de catión de los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$  produjo en general la aparición de niveles aceptores o donores, respectivamente, los cuales se deben en general a los estados tipo  $d$  de la impureza, pudiendo hibridizarse en mayor o menor medida con estados de los restantes átomos del sistema, dependiendo del caso estudiado en particular.

La combinación de las predicciones APW+lo con resultados experimentales provenientes del uso de técnicas hiperfinas permitió realizar un estudio detallado del GCE en los sitios catiónicos

de los sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , puros y dopados con impurezas metálicas  $^{111}\text{Cd}$  o  $^{181}\text{Ta}$ .

En el caso de los sesquióxidos puros, el acuerdo de las predicciones APW+lo para el GCE con las determinaciones experimentales provenientes de distintas técnicas hiperfinas (PAC, MS y NMR) depende del sistema  $\text{RE}_2\text{O}_3$  estudiado. En este sentido, para los sistemas  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  el acuerdo entre la predicción y la medida es excelente. Mediante un análisis detallado de los experimentos disponibles en los casos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , se concluyó que el acuerdo es excelente con las medidas de baja temperatura en los sistemas donde el catión RE no tiene la capa  $4f$  abierta. De esta manera, si bien ofrece mejoras en la descripción de las DOS, el método LSDA+ $U$  no describe adecuadamente la población de los subestados  $\text{Ln-}4f$  y su contribución a  $V_{zz}$ .

En el caso de las bixbyitas dopadas, una correcta descripción del GCE requirió considerar las relajaciones estructurales inducidas por la impureza y el estado de carga de la misma. De esta manera, los resultados experimentales encontrados en la literatura convalidaron ampliamente las predicciones teóricas del GCE realizadas. Además, se determinó que en general el mejor acuerdo entre predicción y medida corresponde al caso de la celda cargada. Las excepciones observadas en los casos  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  motivaron la realización de nuevas medidas PAC con la sonda  $^{181}\text{Ta}$  en estos sistemas.

En el caso de los sesquióxidos  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$ , se obtuvo un excelente acuerdo entre la predicción APW+lo del GCE y las medidas PAC de bajas temperaturas, de forma tal que se validó la importante relajación estructural inducida por la impureza en su entorno, predicha por el método APW+lo.

Utilizando la técnica PAC se realizaron nuevas determinaciones de GCE en distintos sesquióxidos dopados. En todos los casos se dedujo mediante criterios fenomenológicos que la sonda PAC mayoritariamente se localiza en los sitios de catión de la red libre de defectos.

Usando el núclido  $^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$  se determinó por primera vez y en forma exitosa mediante PAC el GCE en los sitios catiónicos del sesquióxido  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , obteniéndose un excelente acuerdo con determinaciones previas obtenidas con otras técnicas hiperfinas, como así también con las predicciones APW+lo de este trabajo.

Por otro lado, el uso de la sonda PAC  $^{181}\text{Ta}$  para realizar nuevas medidas del GCE en los sitios de impureza de los compuestos  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ , como así también las primeras medidas en  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  realizadas en este trabajo, sirvieron para profundizar el estudio de los sesquióxidos dopados.

En  $C\text{-In}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  la nueva medida PAC permitió una asignación definitiva de las interacciones hiperfinas, distinta de la reportada en experimentos previos, la cual se encuentra respaldada por el excelente acuerdo con los cálculos APW+lo presentados.

En el compuesto  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  se realizaron medidas PAC sobre un amplio rango de temperaturas, cuyos resultados correspondientes al GCE no cambiaron significativamente de los previamente reportados en la literatura. El acuerdo con las predicciones es bueno si se compara con las predicciones de GCE correspondientes a distintos estados de carga de la celda, depen-



diendo de si se trata de una impureza Ta(D) o Ta(C). Se concluyó que nuevas medidas PAC a temperaturas menores a las abarcadas son necesarias a fin de validar o descartar uno de los estados de carga analizados con el método de primeros principios.

Las medidas PAC en  $A\text{-La}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  y  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$  aquí presentadas fueron las primeras reportadas en estos compuestos. En estos casos no se consiguió un acuerdo de las predicciones APW+lo con los resultados de GCE. Sin embargo, la similitud del tipo de dependencia de  $V_{zz}$  con  $T$  en estos compuestos con el reportado para  $\text{La}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$  sugiere que nuevas medidas PAC con la sonda  $^{181}\text{Ta}$  a menores temperaturas permitirán analizar la validez de la comparación entre el sistema tratado teóricamente y el experimento. De esta manera, la descripción del GCE en sesquióxidos de fase A dopados con  $^{181}\text{Ta}$  permanece como un problema abierto.

Las predicciones APW+lo aquí presentadas para bixbyitas puras y dopadas permitieron trazar por primera vez sistemáticas de primeros principios para el GCE en estos sistemas.

En el caso de las bixbyitas dopadas, del buen acuerdo general encontrado entre predicciones y medidas del GCE se concluyó que este observable depende fuertemente de las modificaciones estructurales del huésped inducidas por la impureza, y se debe mayormente a la carga tipo  $p$  de valencia.



# Apéndice



## Apéndice A

# Aplicación de la Teoría del Funcional Densidad

En este Apéndice se presenta una breve introducción a la teoría detrás de los cálculos realizados en esta Tesis, orientada especialmente a la aplicación en los problemas estudiados.

Existen varios libros de texto que desarrollan la Teoría del Funcional Densidad (DFT) y sus vastas aplicaciones con un detalle mayor que lo que aquí pretende hacerse (ver por ejemplo Dreizler y Gross (1990); Cottenier (2002); Fiolhais *et al.* (2003) y Singh y Nordström (2006)). Intentar realizar un resumen completo resultaría sumamente inapropiado para un Apéndice de este trabajo, debido a que el mismo estaría siempre incompleto dada la riqueza de la teoría y la cantidad de usos y aplicaciones<sup>1</sup>. Es por ello que el principal objetivo de esta Sección será realizar una introducción a la DFT teniendo en cuenta que se la utilizará aplicándola al estudio de los óxidos semiconductores presentados en el Capítulo 2.

### A.1. Los métodos *ab initio*

Tomando como punto de partida a la molécula, existen dos tipos de tratamientos mecano-cuánticos posibles: el tradicional método de Hartree-Fock (HF) y la DFT. El método HF se basa en la descripción de la función de onda, tratando en forma exacta el fenómeno de intercambio producto de la antisimetría en las funciones de onda fermiónicas que representan a los electrones, sin considerar los efectos de correlación (ya que por definición trata como objeto al electrón independiente). En este caso, el costo computacional es restrictivo: para un sistema de tamaño  $N$  el tiempo computacional varía según  $N^7$  (Schwarz y Blaha, 2003). En cambio, la DFT se basa en la densidad electrónica en vez de las funciones de onda, y tiene en cuenta tanto el intercambio como la correlación, aunque en forma aproximada. Esta teoría es normalmente usada para el estudio de sistemas complejos, como grandes moléculas o sólidos, y se ha vuelto una de las más populares y exitosas en los últimos años.

---

<sup>1</sup>Puede encontrarse un resumen “a vuelo de pájaro” de la DFT en el artículo de Capelle (2006).

### A.1.1. De la mecánica cuántica a la DFT

El problema de los muchos cuerpos en materia condensada aparece al estudiar un sistema tan elemental como el de los electrones moviéndose en un cristal periódico. El tratamiento mecanocuántico tradicional hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer para desacoplar el movimiento de los electrones del de los núcleos, pretendiendo así resolver una ecuación tipo Schrödinger no relativista para un electrón (en la mayoría de los sólidos los electrones de valencia se mueven a velocidades mucho menores a la de la luz):

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.1})$$

donde  $v(\mathbf{r})$  es el potencial debido al núcleo. Para un sistema de  $N$  núcleos se tiene:

$$\left[ \sum_i^{NZ} \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{A.2})$$

donde  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  es la interacción entre los electrones en posiciones  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$ . Para interacciones tipo Coulomb se pueden definir los operadores  $\hat{U}$  y  $\hat{V}$ :

$$\hat{U} = \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_{i,k} \frac{Zq}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (\text{A.4})$$

donde  $\mathbf{R}_k$  cubren las posiciones de los núcleos de carga  $Z$  y se ha obviado el factor  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ .

Luego, en forma general, la resolución de este tipo de problemas implica resolver la ecuación tipo Schrödinger para determinar las autofunciones  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{NZ})$  y luego determinar los valores de expectación de los distintos observables de interés. Existen distintas estrategias para resolver este problema, las cuales incluyen métodos físicos como los perturbativos con funciones de Green, o los químicos basados en determinantes de Slater, como extensión del caso simple HF anteriormente mencionado.

La alternativa a estos mecanismos de resolución del problema de los muchos cuerpos la da la DFT. En este caso la teoría es exacta, pero los resultados que de ella se obtienen dependen de las aproximaciones utilizadas durante el proceso de resolución.

### A.1.2. Bases de la DFT

En el corazón de la DFT se encuentran los teoremas de Hohenberg y Kohn, quienes los aplicaron originalmente al problema del gas de electrones inhomogéneo (Hohenberg y Kohn, 1964). Esto es, el caso más simple de electrones libres e independientes. Actualmente los sistemas reales que se atacan con DFT resultan ser simultáneamente inhomogéneos (los campos eléctricos

que “ven” los electrones varían espacialmente) e interactuantes (en general, vía interacción coulombiana).

La densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es un funcional de la función de onda:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (\text{A.5})$$

A partir de la solución al problema tipo Scrödinger con un conjunto de potenciales partícula-partícula se obtienen las autofunciones del estado fundamental, con las cuales se pueden obtener las densidades electrónicas del estado fundamental, de acuerdo con la ecuación A.5. De esta forma, existen las funciones  $C : \mathcal{V} \rightarrow \psi$  y  $D : \psi \rightarrow \mathcal{N}$ , siendo  $\mathcal{V}$ ,  $\psi$  y  $\mathcal{N}$  los espacios de potenciales, funciones de onda y densidades electrónicas, respectivamente. Los teoremas de Hohenberg y Kohn proponen que la relación entre  $C$  y  $D$  es biyectiva, de forma tal que invertir  $D$  es posible, obteniéndose  $D^{-1} : \mathcal{N} \rightarrow \psi$  (Dreizler y Gross, 1990).

**Primer teorema de Hohenberg-Kohn:** El valor de expectación de cualquier observable  $\hat{O}$  es un funcional de la densidad del estado fundamental  $\rho_0$ :

$$\langle \psi[\rho_0] | \hat{O} | \psi[\rho_0] \rangle = O[\rho_0]. \quad (\text{A.6})$$

**Segundo teorema de Hohenberg-Kohn:** El funcional energía tiene carácter variacional, siendo mínimo en el estado fundamental (denotado por  $v_0$  en el potencial):

$$E_{v_0} := E_v[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{H} | \psi[\rho_0] \rangle. \quad (\text{A.7})$$

Resulta entonces que para el estado fundamental la función de onda es un funcional de  $\rho_0$  que además minimiza la energía, lo cual da una forma de determinar  $\rho_0$ . En general, el funcional energía total  $E[\rho]$  puede escribirse distinguiendo el potencial  $v(\mathbf{r})$  correspondiente al sistema estudiado:

$$E_v[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho] \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r, \quad (\text{A.8})$$

donde  $\hat{T}$  es el operador energía cinética y  $\hat{U}$  el operador del potencial entre partículas, los cuales en el problema del sólido son los introducidos en la ecuación A.2. Se reconoce en la expresión A.8 el funcional  $F_{HK}[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho] \rangle$ , el cual es *universal*, ya que no depende del potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , que en el caso del sólido representa la interacción entre los electrones y núcleos.

### A.1.3. Ecuaciones de Kohn y Sham

La DFT puede ser implementada de varias maneras. Minimizar un funcional de la energía explícita definitivamente no consiste en la forma más eficiente. El método de Kohn y Sham (KS) es el más utilizado para atacar este problema, y consiste, sorprendentemente, en no trabajar

exclusivamente con la densidad  $\rho$ , sino con funciones de onda que representan cuasipartículas, surgidas del tratamiento particular que hicieron KS con su aproximación (Kohn y Sham, 1965). Como consecuencia, la DFT luce como el problema de una partícula, donde los efectos del problema de los muchos cuerpos se han introducido en un funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho]$ .

El procedimiento seguido por KS consiste en separar primeramente la energía cinética en funcionales de las partículas sin interactuar  $T_s$  y la diferencia (o correlación)  $T_c = T - T_s$ , para obtener una nueva expresión del funcional  $E[\rho]$  en la que se reconoce  $E_{xc}$ :

$$\begin{aligned} T[\rho] &= T_s[\rho] + T_c[\rho] \\ E[\rho] &= T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] = \\ &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \\ &= E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ E_{xc}[\rho] &= T_c[\rho] + U[\rho] - U_H[\rho], \end{aligned} \tag{A.9}$$

siendo  $U[\rho]$  la energía de repulsión entre los electrones,  $V[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r$  y  $U_H[\rho]$  la energía de Hartree, o de interacción clásica electrostática de  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \tag{A.10}$$

Esta separación resulta sumamente conveniente dado que en  $E_{xc}$  quedan los términos  $T_c[\rho]$  y  $U[\rho]$ , los que corresponden a las interacciones de difícil tratamiento en el problema mecanocuántico. Si se utiliza el principio variacional para minimizar  $E[\rho]$  se reconocen los potenciales de Hartree  $v_H(\mathbf{r})$ , de intercambio y correlación  $v_{xc}(\mathbf{r})$ , y el externo  $v(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \\ &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{A.11}$$

Al comparar esta última expresión con la condición de mínimo variacional correspondiente en el sistema de partículas no interactuantes ( $0 = \frac{\delta E_s[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r})$ , siendo  $n_s(\mathbf{r})$  la densidad de estas partículas) se reconoce una expresión análoga. De esta forma se entiende al problema de los muchos cuerpos como uno de una partícula en un potencial efectivo  $v_s(\mathbf{r})$ . Las soluciones  $\phi_i$  al problema de Schrödinger con este tipo de potencial no representan a los electrones, puesto que éstos interactúan entre sí, por ello se habla en realidad de *cuasipartículas*, las cuales darán las densidades  $n_s(\mathbf{r})$  que representan las mismas densidades que la electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , también llamadas orbitales de Kohn y Sham. De esta forma, el problema alcanzó un sistema auxiliar de ecuaciones que representan a partículas no interactuantes, llamadas *ecuaciones de Kohn y Sham*:

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \tag{A.12}$$



$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.13})$$

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.14})$$

donde  $f_i$  es el factor de ocupación del  $i$ -ésimo orbital de KS.

## A.2. Aproximación para la energía de intercambio y correlación

La energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  puede separarse según  $E_{xc} = E_x + E_c$ , donde  $E_x$  se debe al potencial de interacción y puede escribirse explícitamente en términos de los orbitales KS de la partícula simple. De acuerdo con la expresión A.9 para  $E_{xc}$  y la A.10 para  $U_H$ :

$$E_x[\{\phi_i[n]\}] = -\frac{1}{2} \sum_{j,k} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{A.15})$$

En esta expresión el principal inconveniente reside en que no se conoce una forma general que permita escribirla como funcional de la densidad  $n$ . Nótese que esta expresión tiene en cuenta el problema del auto-intercambio (SIC, de acuerdo a sus siglas en inglés), cuando  $j = k$  (Perdew y Zunger, 1981).

Para el término de correlación  $E_c$  se cuenta con menos información aún, puesto que no se conoce siquiera su dependencia con las autofunciones  $\phi_i$ . Sin embargo como el término correspondiente a  $E_{xc}$  es generalmente el menor en la expresión de  $E[\rho]$ , se puede proceder entonces con aproximaciones para el mismo.

### A.2.1. Local (Spin) Density Approximation

La aproximación para  $E_{xc}$  más ampliamente utilizada consiste en tratarla como funcional de la densidad  $n$  solamente (y no de sus derivadas) (Perdew y Wang, 1992). La expresión propuesta proviene de la energía de intercambio y correlación  $e_{xc}^{hom}$  del gas de electrones (fermiones) homogéneo, utilizando la densidad  $n(\mathbf{r})$  del sistema no homogéneo real en vez de la del sistema homogéneo  $n_0$ .

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}^{hom}(n_0)|_{n_0 \rightarrow n(\mathbf{r})} d^3r. \quad (\text{A.16})$$

Se suele escribir  $e_{xc}^{hom} = e_x^{hom} + e_c^{hom}$ , ya que  $e_x^{hom}$  se conoce exactamente, mientras que para  $e_c^{hom}$  se usan en la actualidad resultados Monte Carlo para su parametrización (Perdew y Zunger, 1981; Parr y Yang, 1994).

Para considerar la polarización de espín (aproximación LSDA) se trabaja de la misma ma-

nera, pero reconociendo las densidades  $n_+(\mathbf{r})$  y  $n_-(\mathbf{r})$ , las cuales tendrán sus correspondientes densidades electrónicas  $\rho_\uparrow(\mathbf{r})$  y  $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ , respectivamente (Oliver y Perdew, 1979). En este caso se usan habitualmente las variables  $n(\mathbf{r})$  y la polarización de espín relativa  $\zeta(\mathbf{r})$ , definidas según:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= n_+(\mathbf{r}) + n_-(\mathbf{r}) \\ \zeta(\mathbf{r}) &= \frac{n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

### A.2.2. Generalized Gradient Approximation

Con esta aproximación  $E_{xc}$  se escribe como un funcional semilocal de la densidad:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r. \quad (\text{A.18})$$

La forma de  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  varía según el tipo de aproximación GGA elegida. La más frecuentemente utilizada es la denominada PBE por las iniciales de los autores Perdew, Burke y Ernzerhof (Perdew *et al.*, 1996). Recientemente una nueva versión de la aproximación GGA ha sido presentada por Wu y Cohen (denominada WC-GGA), la cual ofrece predicciones más precisas que otras previas (Wu y Cohen, 2006), y por ello ha sido utilizada en esta Tesis.

Comparaciones entre las aproximaciones LDA y distintas variantes GGA pueden encontrarse en los trabajos de Filippi *et al.* (1994) y Haas *et al.* (2009).

### A.2.3. El método LDA+U

La energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  tiene limitaciones al tratar con sistemas con electrones fuertemente correlacionados, como sucede en algunos metales de transición o en compuestos de tierras raras. En estos sistemas los estados electrónicos  $d$  o  $f$  están cerca de la localización, y la repulsión coulombiana entre electrones de la “capa abierta” guarda una naturaleza muy distinta al caso del gas de electrones homogéneo en el que se basan las aproximaciones LDA y GGA. No se conoce como escribir funcionales que varíen de un orbital a otro en DFT, por lo que se suele recurrir a una aproximación completamente diferente: la adición de un término de Hubbard en el Hamiltoniano de Kohn y Sham (Anisimov *et al.*, 1997; Albers *et al.*, 2009).

En esta Tesis se trabajará con la aproximación LDA para electrones deslocalizados (como los orbitales  $s$  y  $p$ ) y con una corrección de Hubbard para los localizados (como los electrones  $4f$  de los sistemas que involucran átomos lantánidos). La repulsión coulombiana en estos casos es incorporada a través de un término  $E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} f_i f_j$  (siendo  $f_i$  el número de ocupación del orbital  $i = \{m_l, \sigma\}$  en la corteza atómica relevante  $l$ ,  $\sum_i f_i = N$ ), el cual reemplaza a la energía coulombiana promediada  $\frac{UN(N-1)}{2}$ , también llamada término de doble conteo:

$$\begin{aligned} E^{LDA+U}[n] &= E^{LDA}[n] - \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} f_i f_j \\ v^{LDA+U}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v^{LDA}(\mathbf{r}) + (\tfrac{1}{2} - f_i)U. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

El potencial resultante es tal que dependiendo del valor de  $f_i$  será repulsivo ( $f_i < \frac{1}{2}$ ) o atractivo ( $f_i > \frac{1}{2}$ ), favoreciendo de esta forma la localización. Por construcción este potencial es orbital dependiente, y por ello se habla de “potenciales orbitales” al referirse a este método. Sin embargo, los métodos de polarización de orbitales también caben bajo esta denominación. Lo que hace la aproximación LDA+ $U$  es ir más allá de LDA tratando en forma diferente el intercambio y la correlación, pero sólo para un conjunto de estados elegido arbitrariamente (Mohn *et al.*, 2001), y debido a la corrección que incorpora suele llamarse también *Coulomb Corrected Local Spin Density Approximation*.

Originalmente el método LDA+ $U$  surgió para dar cuenta del carácter aislante de sistemas como los de Mott, cuando LDA erróneamente predecía un estado metálico. En este sentido, el efecto del parámetro  $U$  sobre los orbitales a los que afecta es separar en una energía  $U$  los estados ocupados de los desocupados (suponiendo que se aplicó a estados en torno del nivel de Fermi  $E_F$ ). Esto se debe a que, de acuerdo con las ecuaciones A.19, los autoestados del orbital quedan expresados por  $\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial f_i} = \epsilon^{LDA} + (\frac{1}{2} - f_i)U$ , de forma tal que  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_1 = U$  (Anisimov *et al.*, 1991). A su vez, cuanto mayor sea  $U$  los estados ocupados sobre los que se aplica serán más profundos energéticamente, y podrán tratarse como niveles atómicos (tipo átomo libre)<sup>2</sup>.

Existen diversos tratamientos para el término de doble conteo que pueden dar lugar a física cualitativamente diferente. Sin embargo, el efecto general del término de Hubbard en el método es favorecer los estados aislantes, dando una mejor descripción de la estructura electrónica si se aplica para el estudio de sistemas de este tipo. Debe mencionarse en este punto que la primer aplicación del método se realizó a través de la aproximación de campo medio en el trabajo de Anisimov *et al.* (1991). Un desarrollo posterior con una corrección de autointeracción dio lugar a la variante más utilizada en la actualidad (Anisimov *et al.*, 1993), la cual se aplica con invarianza rotacional en la implementación del método APW+lo dada por el código WIEN2k (Blaha *et al.*, 2012; Liechtenstein *et al.*, 1995; Novák *et al.*, 2001).

Estrictamente el método LDA+ $U$  no es completamente *ab initio*, ya que involucra un parámetro  $U$  elegido *a priori* para los orbitales seleccionados. En este sentido, en los últimos años varios trabajos se han dedicado a buscar un metodo LDA+ $U$  que pueda considerarse completamente de primeros principios (Aryasetiawan *et al.*, 2006; Jiang *et al.*, 2010a; Karlsson *et al.*, 2010).

En general, en este trabajo se ha incorporado el parámetro  $U$  en la aproximación LSDA, para considerar simultáneamente la polarización de espín y la localización de los electrones 4f en el caso de las tierras raras (aproximación LSDA+ $U$ ).

#### A.2.4. Potencial de Becke Johnson modificado

Es sabido que las aproximaciones anteriormente mencionadas describen bien las estructuras de bandas electrónicas sobre una amplia colección de sistemas. Sin embargo, fallan en la es-

<sup>2</sup>Estos efectos pueden observarse en los resultados de este trabajo. Ver por ejemplo la Sección 6.2.2.

timación del ancho de banda prohibida  $E_g$  (Perdew, 1985, 1986). Varios esfuerzos han sido realizados para salvar este problema. Recientemente Tran y Blaha han propuesto un potencial  $v_{xc}$  empírico, llamado potencial de Becke-Johnson modificado (mBJ) (Tran y Blaha, 2009), según el cual:

$$v_{xc,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{RR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{\sqrt{10\tau_\sigma(\mathbf{r})}}{12\pi\rho_\sigma(\mathbf{r})}, \quad (\text{A.20})$$

siendo  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$  la densidad electrónica,  $\tau_\sigma(\mathbf{r})$  la densidad de energía cinética, y  $v_{x,\sigma}^{RR}(r)$  el potencial de Becke-Roussel (el índice  $\sigma$  indica que se tiene dependencia de espín), el cual fue originalmente propuesto para modelar el potencial coulombiano creado por un hueco de intercambio. El potencial  $v_{xc,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r})$  queda determinado utilizando las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \rho_\sigma(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \\ \tau_\sigma(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \\ c &= \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{celda}} \int_{celda} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3r' \right)^{1/2} \\ v_{x,\sigma}^{RR}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left( 1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Aquí  $V_{celda}$  es el volumen de la celda unidad,  $\alpha = -0,012$ ,  $\beta = 1,023 \text{ bohr}^{1/2}$  y  $x_\sigma$  se determina a partir de  $\rho_\sigma$ ,  $\nabla \rho_\sigma$  y  $\nabla^2 \rho_\sigma$  (Becke y Roussel, 1989).

A diferencia de las anteriores aproximaciones, dado que aquí se parte directamente de la propuesta de un potencial de intercambio y correlación, no se tiene  $E_{xc}$  y, en consecuencia, no pueden realizarse las optimizaciones estructurales en un modo autoconsistente (ver Secciones A.5 y A.6).

Este método presenta la ventaja de tener un costo computacional menor a otros que abordan el problema de la subestimación de  $E_g$ , pero su uso requiere especial cuidado puesto que es un método que no se encuentra aún teóricamente bien fundado (Koller *et al.*, 2011; Camargo-Martínez y Baquero, 2012).

### A.2.5. Otras aproximaciones para $E_{xc}$

Existen también aproximaciones alternativas a LDA y GGA que usan gradientes de segundo orden de la densidad  $n$  en el funcional  $E_{xc}$  (esto es, se integra una función  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla^2 n(\mathbf{r}))$ ), como también existen funcionales no locales híbridos, que incorporan otras variables además de las anteriormente vistas. Ejemplo de esto último son las aproximaciones meta-GGA, que incorporan la densidad de energía cinética de Kohn y Sham  $\tau(\mathbf{r})$  (Perdew *et al.*, 1996, 1997, 1999a,b; Tao *et al.*, 2003).

## A.3. Autofunciones de Kohn y Sham

Los orbitales KS se expanden en una base de funciones  $\{\phi_i\}$  adecuada al problema que se intenta resolver, lo cual en general resulta un desafío en la teoría de estructura electróni-

ca, puesto que de su correcta elección depende la máxima precisión alcanzable y la eficiencia computacional. En ciertos casos se fija la base, como sucede con las expansiones en ondas planas del método OPW (*Orthogonalized Plane Waves*), o como en el método de enlace fuerte (*Tight Binding*), o en la aproximación LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Otros métodos utilizan funciones dependientes de la energía, como son las aproximaciones LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*), LMTO (*Linear Muffin Tin Orbitals*) o KKR (*Korringa-Kohn-Rostoker*) (Hafner, 2000). En todos los casos los orbitales KS (o autofunciones  $\psi_m$  del problema del potencial periódico) se desarrollan según:

$$\psi_m = \sum c_n^i \phi_i. \quad (\text{A.22})$$

Los diferentes tipos de bases de autofunciones mencionados resultan adecuados según el tipo de problema que se pretende resolver. Por ejemplo, LCAO es eficiente para problemas con electrones localizados, mientras que OPW es ventajoso puesto que permite trabajar con transformadas de Fourier, pero su aplicación está limitada a casos de potenciales de interacción electrón-ión débiles, puesto que en otros casos la función de onda varía rápidamente en los núcleos y se requeriría expandir los orbitales con un gran número de ondas planas. Es por ello que se puede suponer que para un caso general, partiendo de las ondas planas, se puede proceder de dos maneras: aproximando (o suavizando) el potencial en las regiones nucleares, o bien enriquecer el conjunto de autofunciones de la base  $\{\phi_i\}$ . La primer estrategia es utilizada en los métodos que involucran los llamados *pseudopotenciales*, mientras que la otra alternativa es explotada por los métodos de ondas planas aumentadas (APW), los cuales permiten maniobrar sobre un conjunto más amplio de problemas (Ashcroft y Mermin, 1976).

Los primeros trabajos con el método APW adoptaron la aproximación de *muffin-tin* (MT) para el potencial y la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ , lo cual significa adoptar valores promedio de los mismos en las regiones atómicas. Las versiones modernas del método, como LAPW, no usan aproximaciones para el potencial electrónico efectivo, por lo que se habla de potenciales completos (*full-potential*, ver Sección A.4), y se han vuelto actualmente de extrema importancia para el estudio de materiales complejos (Schwarz *et al.*, 2002).

### A.3.1. APW

En el método de las ondas planas aumentadas se distinguen dos tipos de regiones para el sólido: las atómicas  $S_\alpha$ , las cuales son regiones esféricas delimitadas por radios de *muffin-tin*  $R_{MT}$  en torno a los átomos, y la región intersticial  $I$  (ver Figura 3.1). A partir de esta división se propone que las funciones de la base pueden desarrollarse según ondas planas en la región intersticial y con armónicos esféricos en las esferas atómicas:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

siendo  $V$  el volumen de la celda unidad y  $\mathbf{r}'$  tiene en cuenta la transformación al sistema de

la esfera atómica  $\alpha$  según  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$  (donde se usaron las coordenadas polares  $r'$  y  $\hat{\mathbf{r}}'$ ).  $\mathbf{k}$  es un vector de onda en la zona irreducible de Brillouin,  $\mathbf{K}$  es un vector de red recíproca y  $u_l^\alpha$  es la solución numérica de la ecuación de Schrödinger radial con energía  $E$  (Ashcroft y Mermin, 1976). De acuerdo con esta construcción las funciones APW no son ortogonales.

De la condición de continuidad de los desarrollos sobre las superficies esféricas correspondientes a las regiones atómicas se obtienen los valores de los coeficientes  $A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$  (se utiliza para ello el desarrollo en armónicos esféricos de la onda plana):

$$A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}| R_\alpha) Y_m^{l*}(\mathbf{k} + \hat{\mathbf{K}}). \quad (\text{A.24})$$

Por haber infinitos términos involucrados debe cortarse la sumatoria para algún valor  $l_{m\acute{a}x}$ . En general, se escoge el mismo de forma tal que el número de nodos por unidad de longitud en la superficie de la esfera sea el mismo por cualquiera de los desarrollos posibles de  $\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E)$ . Esta condición significa  $R_\alpha K_{m\acute{a}x} = l_{m\acute{a}x}$ , la cual define  $\sum_{l=1}^{l_{m\acute{a}x}} 2l_{m\acute{a}x} + 1$  valores de  $A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$  (Cottenier, 2002). Por consiguiente, se suele tomar al producto  $R_\alpha K_{m\acute{a}x}$  como parámetro que controla el número de funciones de la base (llamado  $RK_{m\acute{a}x}$ ).

Nótese que el parámetro  $E$  no es fijado, puesto que se quiere determinar, lo cual puede resultar computacionalmente costoso. Para su determinación debe proponerse un valor inicial de  $E$  para obtener los valores  $u_l^\alpha$  de la ecuación de Schrödinger radial. De esta forma se obtendrá un primer conjunto de funciones APW, con las cuales podrán determinarse los elementos de las matrices  $H$  y  $S$  ( $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ ,  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ ), para luego resolver la ecuación secular dada por  $|H - ES| = 0$  y tener un nuevo valor de  $E$  que permitirá repetir el cálculo. La aplicación sucesiva de este procedimiento puede representarse mediante el diagrama de flujo de la Figura A.1, el cual resume el mecanismo detrás del método APW para determinar los autoestados  $\psi_{\mathbf{K}}^n(\mathbf{r})$ . De esta manera, en forma análoga a la dada por la ecuación A.22, los orbitales KS en la base APW quedan dados por:

$$\psi_{\mathbf{K}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n, \mathbf{k}} \phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.25})$$

Por último debe mencionarse que, de acuerdo con la división del sólido propuesta (Figura 3.1), se clasifican los posibles estados electrónicos en tres categorías: carozo (*core*), semi-carozo (*semi-core*) y valencia. Los estados de carozo están completamente confinados en las regiones atómicas y los estados de valencia están (parcialmente) deslocalizados. Los restantes estados son los de semi-carozo, y requieren especial atención, puesto que no se encuentran completamente confinados en una esfera atómica (usualmente tienen un número cuántico principal menor en una unidad que los estados de valencia). Cabe señalar que la distribución espacial de los estados tiene un correlato en energías, siendo los estados de valencia los de mayor energía. Es por ello que programas de cómputo (como WIEN2k) utilizan una energía de referencia o corte para distinguir estados de valencia y *core* partiendo de aquellos correspondientes al átomo libre.

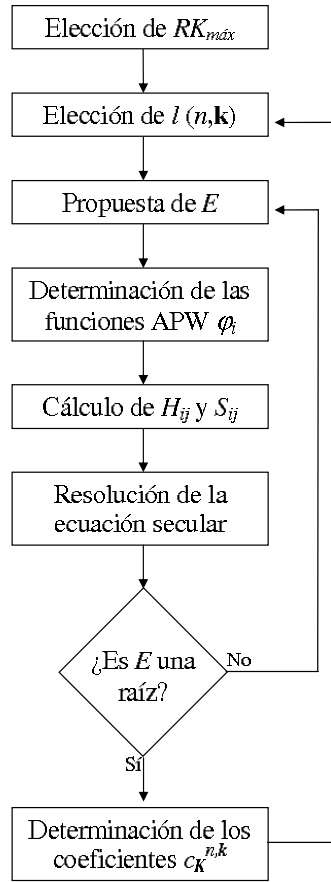


Figura A.1: Diagrama de flujo para determinar las autofunciones de la base APW.

### A.3.2. LAPW

El procedimiento del método APW puede optimizarse quitando la dependencia explícita de  $E$ , utilizando un desarrollo de Taylor de primer orden para  $u_l^\alpha(r', E)$ .

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E - E_0)\dot{u}_l^\alpha(r', E_0) + O(E - E_0)^2, \quad (\text{A.26})$$

donde  $\dot{u}_l^\alpha(r', E_0) = \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}|_{E=E_0}$ . Esta propuesta supone, en principio, un acceso menos costoso a la solución del problema. Para ello debe fijarse adecuadamente el valor de referencia  $E_0$ . Se obtiene entonces la base de funciones LAPW:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (\text{A.27})$$

En esta expresión el desconocimiento de la diferencia energética  $E - E_0$  queda incorporado en los coeficientes  $B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ .

Una alternativa que ahorra tiempo computacional consiste en fijar energías distintas según la esfera atómica que se esté tratando, adecuando sus valores a las energías relevantes de cada

esfera.

### A.3.3. Incorporación de otras autofunciones a la base

Es común incorporar funciones adicionales en las bases  $\{\phi_i\}$  de los métodos APW y LAPW a fin de incrementar su flexibilidad y disminuir el tiempo de cómputo. Tales funciones se utilizan para dar mayor versatilidad a la base en las regiones atómicas, por lo que se llaman “orbitales locales”, e incluyen derivadas del tipo  $\dot{u}_l(r')$  (en forma similar al método LAPW) combinadas con las funciones  $u_l(r')$  de la base APW en una forma menos restrictiva a las anteriores (de acuerdo con la elección de  $E$  que se realiza para estos orbitales).

**Orbitales Locales (LO's):** Se incorporan a la base LAPW para mejorar el tratamiento de los estados de semi-carozo (*semi-core*). Consisten en una combinación lineal de dos funciones radiales a dos energías diferentes y una derivada:

$$\phi_{LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}) + \\ + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l})) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ 0 & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

La incorporación de estas funciones resulta útil en casos donde estados con igual  $l$  y distinto  $n$  son tratados como estados de valencia mediante el método LAPW. En este sentido, al incorporar las funciones  $\phi_{LO}(\mathbf{r})$  la energía  $E_{1,l}$  referirá a los estados energéticamente menos profundos (valencia) y  $E_{2,l}$  a los más profundos (semi-carozo). Como estas funciones no se conectan con las ondas planas de la región intersticial no tienen dependencia con  $\mathbf{k}$  o  $\mathbf{K}$ . Los coeficientes del desarrollo en las esferas se determinan a partir de la condición de normalización y considerando la continuidad en el borde de las regiones atómicas ( $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  y  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  deben anularse tanto en valor como en su derivada) (Singh y Nordström, 2006).

El método LAPW+LO cuenta con la ventaja de la base LAPW, según la cual se trabaja con energías fijas  $E_0$  en cada esfera, y además la incorporación de las funciones  $\phi_{LO}(\mathbf{r})$  mejora las predicciones realizadas. El único requerimiento a cambio consiste en un leve aumento del tamaño de la base.

**Orbitales locales (lo's):** Se incorporan en la variante del método APW propuesta por Sjöstedt *et al.* (2000). En esta variante se toma la base APW y se fija el parámetro  $E$  en  $E_{1,l}$  (lo cual afecta directamente a las funciones  $u_l^\alpha(r', E)$  de la ecuación A.23), evitando el problema de desconocimiento *a priori* del mismo. Con esta condición se pierde un grado de libertad variacional, por lo que se incorporan los *orbitales locales* (lo) para recuperarlo:

$$\phi_{lo}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l})) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ 0 & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

La nueva base, la cual consiste en las funciones APW modificadas más las funciones  $\phi_{lo}(\mathbf{r})$ ,



se llama APW+lo. Ésta tiene la misma precisión que la del método LAPW, pero el ciclo auto-consistente converge más rápidamente (en términos del número de ondas planas) (Madsen *et al.*, 2001). En este caso los coeficientes  $A_{lm}^{\alpha,lo}$  y  $B_{lm}^{\alpha,lo}$  se determinan a partir de la normalización y con la condición que los orbitales locales se anulen en el borde de las regiones atómicas.

En este caso, con una base APW+lo de un tamaño similar a una base APW se tienen buenas predicciones, con la ventaja que no se tiene la dependencia con la energía  $E$ .

Llegado este punto, debe señalarse que la máxima eficiencia en los cálculos se logra usando bases mixtas LAPW/APW+lo ajustadas al sistema que se desea estudiar en particular.

## A.4. *Full-potential scheme*

Los primeros modelos con aproximación de MT para el potencial tuvieron una aplicación limitada, puesto que fallan en la descripción de sólidos con enlaces covalentes o estructuras abiertas o de multicapas. Con el método APW el potencial  $v(\mathbf{r})$  puede desarrollarse en forma análoga a  $\rho(\mathbf{r})$  mediante armónicos esféricos en las esferas atómicas y series de Fourier en la región intersticial:

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{L,M} V_{LM}(r') Y_M^L(\hat{\mathbf{r}}') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (\text{A.30})$$

$$V_{LM}(r) = \sum_{l,m} \sum_{l',m'} C_{lm l'm'}(r) G_{Ll l'}^{Mmm'}, \quad (\text{A.31})$$

$$G_{Ll l'}^{Mmm'} = \int Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}}. \quad (\text{A.32})$$

donde los coeficientes  $C(r)$  dependen de las soluciones de Schrödinger radiales  $u_{lm}(r)$  y  $G$  son los llamados números de Gaunt. Este desarrollo es análogo al de  $\rho(\mathbf{r})$  (ver ecuaciones 3.9 y 3.10) (Blaha *et al.*, 1988; Blaha y Schwarz, 1983).

Se habla de “potencial completo” o *full-potential* porque con la base APW se tiene un potencial que en principio no es sensible a la elección del radio de *muffin tin* (el potencial no es aproximado). En cambio, en otros modelos como el de potencial MT se trata con una aproximación a  $v(\mathbf{r})$  cuya bondad depende de los valores  $R_{MT}$  elegidos.

## A.5. Ciclo autoconsistente

Las ecuaciones A.12, A.13 y A.14 alcanzadas con el razonamiento de Kohn, Hohenberg y Sham constituyen el principio básico con que se construye el ciclo autoconsistente a tratar computacionalmente para determinar  $\rho(\mathbf{r})$ . El mismo se encuentra esquematizado en la Figura A.2, y tiene unos pocos pasos:

- A partir de una propuesta inicial para  $\rho(\mathbf{r})$  ( $\rho_{in}(\mathbf{r})$ ), construida a partir de la solución

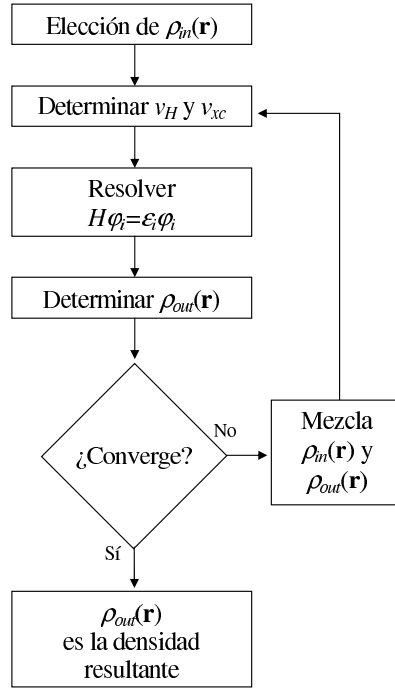


Figura A.2: Diagrama de flujo del ciclo autoconsistente para resolver el problema de Kohn y Sham.

de los átomos libres que conforman el sistema en una base  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$  se calculan  $v_H(\mathbf{r})$  y  $v_{xc}(\mathbf{r})$ :

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.33})$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (\text{A.34})$$

donde  $U_H[\rho]$  y  $E_{xc}[\rho]$  son funcionales de  $\rho(\mathbf{r})$ .  $U_H[\rho]$  es la energía de Hartree dada por la ecuación A.10, y para  $E_{xc}[\rho]$  se propone alguna de las distintas aproximaciones introducidas en la Sección A.2.

- Se resuelve el problema tipo Schrödinger dado por la ecuación A.13.
- Se determina una nueva densidad  $\rho_{out}(\mathbf{r})$  dada por la expresión A.14.
- A partir de un criterio de convergencia que compara la diferencia entre  $\rho_{in}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{out}(\mathbf{r})$  se decide si repetir el ciclo o no (Singh *et al.*, 1986).

En este punto resulta práctico resumir las variantes con las que puede trabajarse para las distintas partes del problema de KS, a fin de obtener el “menú” de las distintas opciones posibles para tratar cada una de las partes abordadas hasta aquí. En la Figura A.3 se encuentran resumidas algunas elecciones posibles de ser utilizadas en la resolución del problema de KS. Dependiendo del problema que se quiera estudiar deberán escogerse en particular el tipo de aproximación  $E_{xc}$  y la base  $\{\phi_i\}$ .

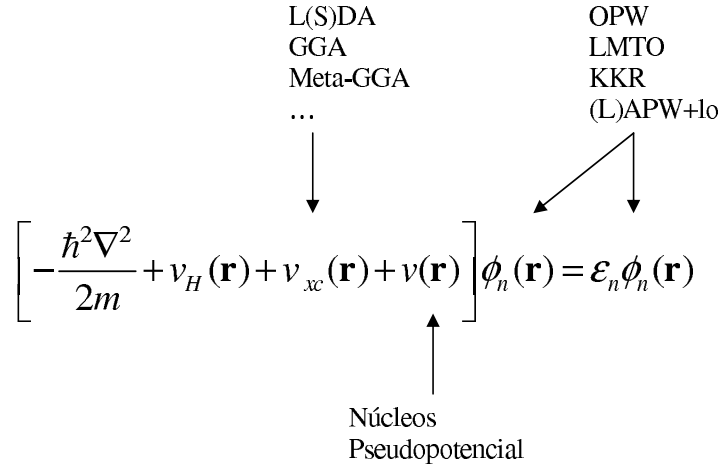


Figura A.3: Algunas elecciones posibles de realizar en la resolución del problema KS.

En este trabajo se utilizó en todos los casos la base APW+lo y las aproximaciones a  $E_{xc}$  L(S)DA, WC-GGA y LSDA+ $U$ . Dadas estas elecciones habla en general de *método APW+lo* para referirse al método de cálculo.

## A.6. Cálculo de algunas propiedades estructurales y electrónicas

Una vez obtenida la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  en forma autoconsistente pueden evaluarse diversos observables y, en consecuencia, calcularse diversas propiedades del sistema bajo estudio.

### A.6.1. Energía total

A partir de la energía total  $E$  pueden estudiarse otras cantidades derivadas. Como se señaló, con el método de Kohn y Sham se escribe:

$$E = T_s + U_H + E_{xc} + V. \quad (\text{A.35})$$

Esta expresión ha sido presentada ya en forma funcional en las ecuaciones A.9. En este caso  $T_s$  representa la energía cinética KS no interactuante, y  $V$  refiere al potencial externo:

$$T_s = - \sum_i^{\text{ocupados}} \int \phi_i^* \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_i d^3 r \quad (\text{A.36})$$

$$V = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (\text{A.37})$$

donde la suma se ha realizado sobre los estados ocupados. Para cristales este tipo de sumas pueden llevarse a integrales sobre la zona de Brillouin o a la zona de Brillouin irreducible considerando las simetrías existentes, y son resolubles a través del método del tetraedro (Blöchl *et al.*, 1994).

A partir de la resolución del ciclo autoconsistente puede calcularse  $E$  según:

$$E = \sum_i^{\text{ocupados}} \epsilon_i - \int \left( \frac{1}{2} v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \rho(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}. \quad (\text{A.38})$$

Para estimar la energía de la celda unidad debe tenerse en cuenta que debe sumarse la energía de repulsión coulombiana interiónica, dejada de lado inicialmente al aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer (ver Sección A.1.1):

$$E = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (\text{A.39})$$

donde  $\mathbf{R}_k$  es la posición del núcleo con carga  $Z_k$ .

### A.6.2. Optimización geométrica

Un análisis de la variación de  $E$  ante cambios en las posiciones de los átomos que conforman el cristal permite determinar distintas magnitudes estructurales del sistema.

Si son fijadas las coordenadas internas (indicadas en el Capítulo 2 para los sesquióxidos  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) puede analizarse el cambio de  $E$  al variar los parámetros de red. A fin de simplificar el análisis suele estudiarse  $E(V)$ , siendo  $V$  el volumen de la celda unidad. La ecuación de estado de Birch-Murnaghan permite determinar los valores del equilibrio teóricos  $V_0$  y  $E_0$ , como así también el módulo de compresibilidad  $B$  y su derivada  $B'$  (adimensional) a partir de  $E(V)$  (Birch, 1947):

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B V_0 \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}. \quad (\text{A.40})$$

A su vez, si es fijado el volumen  $V$  pueden estudiarse las fuerzas actuantes sobre cada átomo según el teorema de Hellmann-Feynman (Feynman, 1939). De acuerdo con los teoremas de Hohenberg-Kohn puede escribirse entonces:

$$\mathbf{F} = -\nabla_\alpha E[\rho], \quad (\text{A.41})$$

donde las derivadas se realizan según las coordenadas de cada núcleo  $\alpha$ . De esta forma pueden desplazarse los átomos para recalculer  $E$  las veces necesarias hasta alcanzar fuerzas por debajo de un valor de tolerancia previamente escogido. Las nuevas coordenadas internas que se alcanzan mediante este procedimiento dan lugar a lo que se llama en esta Tesis “estructura refinada”. Este procedimiento se aplica también al estudiar un sistema dopado, a fin de analizar las relajaciones inducidas por la impureza.

### A.6.3. Estructura de bandas y densidad de estados

La estructura de bandas y su correspondiente densidad de estados (DOS) pueden calcularse en la DFT y resultan de gran interés ya que determinan las propiedades electrónicas del sistema bajo estudio. A su vez, la posibilidad de descomponerlas a formas parciales (PDOS) según las contribuciones por cada átomo y orbital constituyente del sistema potencia aún más las posibilidades de análisis dadas por el cálculo.

De acuerdo con el teorema de Bloch, en el problema de una partícula bajo un potencial periódico las autofunciones  $\psi$  y autovalores  $\epsilon$  son rotulados por  $n$  y  $\mathbf{k}$ , siendo este último un vector en la primera zona de Brillouin (Ashcroft y Mermin, 1976). En DFT el problema es análogo, y con la resolución de  $\rho(\mathbf{r})$  pueden determinarse los valores  $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$  que dan lugar a la estructura de bandas.

Al proyectar los estados de acuerdo a sus energías se obtiene la DOS  $g(E)$ . Considerando  $\mathbf{k}$  continuo se obtiene:

$$g(E) = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_n \int_{V_{BZ}} \delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}) d^3k, \quad (\text{A.42})$$

siendo  $V_{BZ}$  el volumen de la primera zona de Brillouin. De esta forma la DOS tiene unidades de estados por unidad de energía y espín. En cálculos donde no es considerada la polarización de espín la degeneración de los estados puede incluirse con un factor 2 en  $g(E)$  (Ashcroft y Mermin, 1976).

Como ha sido mencionado anteriormente la determinación del último nivel ocupado y la correspondiente energía de Fermi  $E_F$  se realiza a través del método del tetraedro, el cual requiere de la incorporación de una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  en la zona irreducible de Brillouin (Blöchl *et al.*, 1994).

## A.7. Tratamiento relativista y acoplamiento espín-órbita

En el caso de tratarse con sistemas que incorporan elementos pesados (como los lantánidos) debe tenerse en cuenta el acoplamiento entre el espín y el campo magnético generado por la órbita del electrón en torno al núcleo atómico, la cual consiste en una corrección relativista al Hamiltoniano anteriormente tratado. Para ello se parte de la ecuación de Dirac en un campo central:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \right] \phi = E\phi, \quad (\text{A.43})$$

donde el potencial  $V$  tiene simetría esférica. En la anterior expresión, los primeros dos términos del Hamiltoniano corresponden a la ecuación de Schrödinger no relativista, el tercer y cuarto término son las correcciones de masa y Darwin, respectivamente, y el último término es el que da el acoplamiento espín-órbita (SOC). El método llamado escalar-relativista resuelve el problema con los primeros términos de la anterior expresión (sin el término correspondiente a

SOC) (Koelling y Harmon, 1977), y se aplica habitualmente en los estados de valencia dentro de las regiones atómicas. En cambio, en la región intersticial el tratamiento es clásico.

Mediante el método del segundo variacional se resuelve en la DFT el problema de los muchos cuerpos con SOC (MacDonald *et al.*, 1980; Novák, 1997; Singh y Nordström, 2006). En este caso puede reescribirse el problema en términos de un Hamiltoniano de espín-órbita  $\hat{H}_{so}$ :

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{2Mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \begin{pmatrix} \sigma \cdot \mathbf{l} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.44})$$

donde  $M$  es la masa relativista y  $\sigma$  tiene las matrices de espín de Pauli. La estrategia de resolución con los métodos APW consiste en resolver las autofunciones  $\phi_n(\mathbf{r})$  y autoenergías  $E_n$  para el Hamiltoniano sin  $\hat{H}_{so}$  (esto es, base de autofunciones escalar-relativistas) para luego incorporar este operador, el cual se expresa como una matriz diagonal con los elementos  $E_n$  ya calculados. Recientemente, y a fin de optimizar el cálculo, se ha propuesto una modificación a la base de autofunciones utilizada, incorporando los orbitales locales relativistas (RLO)  $p_{1/2}$  (Kuneš *et al.*, 2001).

## A.8. El programa WIEN2k

Los métodos de primeros principios han sido desarrollados en las últimas décadas al ritmo de los avances computacionales, pudiéndose estudiar sistemas cada vez mayores. En la actualidad los códigos computacionales deducen la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  a partir de la aplicación sucesiva del ciclo autoconsistente presentado en la Sección A.5. A partir de la misma pueden determinarse diversas propiedades de un cristal a escala atómica, algunas de las cuales se mencionaron en la Sección A.6, sin necesidad de tener en forma previa un conocimiento experimental profundo del sistema.

La introducción a la teoría DFT realizada hasta aquí debe ser suficiente para entender el método y su aplicación al estudio de los sistemas abordados en este trabajo.

El código WIEN2k utilizado durante el desarrollo de esta Tesis es una implementación del método APW+lo (Blaha *et al.*, 2012), pero cuenta con múltiples variantes con las que se pueden alcanzar bases mixtas LAPW/APW+lo y aproximaciones al potencial  $v_{xc}(\mathbf{r})$  no introducidas en este Apéndice (Cottenier, 2002; Blaha *et al.*, 2012). Además, su combinación con los más nuevos desarrollos algorítmicos permite que con computadoras de escritorio puedan simularse sistemas grandes en forma eficiente.

WIEN2k es una alternativa moderna, puesto que implementa los más recientes adelantos en DFT, y se perfila como un muy buen código dado sus características de precisión, eficiencia, portabilidad y desempeño (Schwarz y Blaha, 2003; Schwarz *et al.*, 2002, 2010).

## Apéndice B

# Espectrómetro PACAr

El espectrómetro PACAr utilizado para los experimentos PAC con la sonda  $^{181}\text{Ta}$  consiste en un arreglo planar de cuatro detectores a  $90^\circ$  con una lógica electrónica de tipo *rápida-rápida*, como se lo esquematiza en la Figura B.1.

Cada detector consiste en un cristal centellador de  $\text{BaF}_2$  ópticamente acoplado a un tubo fotomultiplicador. La señal de ánodo de cada detector, con información del tiempo de detección de la radiación  $\gamma$ , es dividida en dos pulsos, cada uno de los cuales es procesado por un discriminador rápido con ventana (DV en el esquema de la Figura B.1). Estos módulos permiten seleccionar en energía los pulsos asociados con las radiaciones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  correspondientes a la cascada del núcleo-sonda empleado. Cada vez que uno de los módulos DV recibe un pulso  $\gamma$  seleccionado, se generan dos salidas: una positiva, cuadrada y lenta, que va a la unidad de direccionamiento (o *routing*) y una negativa y rápida. Los pulsos rápidos pasan por una compuerta *or* que dirige los pulsos a un módulo convertidor de tiempo en amplitud (o TAC, por sus siglas en inglés). En éste se realiza la medición del tiempo  $t$  transcurrido entre la detección de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , utilizando las señales rápidas como entradas de inicio (*start*) y finalización (*stop*) de una *coincidencia*.

En la salida del TAC se genera un pulso de altura proporcional al tiempo transcurrido entre las llegadas de pulsos *start* y *stop*. Tal pulso es enviado a la unidad ADC (por *analog to digital converter*), como así también se generan las señales de validación *true start* y *true stop* por cada pulso *start* y *stop* que arriba al TAC, respectivamente. Estos pulsos de validación son enviados a la unidad *routing*, de coincidencia y ruteo, para convalidar los pulsos lentos que le llegan al mismo desde los DVs. Cada vez que se produce una coincidencia entre las señales que alcanzan el *routing*, esta unidad emite un pulso de compuerta (*gate*) que habilita el registro del pulso proveniente del TAC en el ADC.

La unidad ADC y la memoria RAM del equipo conforman al analizador multicanal (MCA) y se encuentran en una plaqueta ISA dentro de una computadora personal PC-AT486. La plaqueta utilizada para este trabajo tiene una capacidad de 8192 canales, usados para la adquisición de 8 espectros de coincidencias (1024 canales por espectro). Los pulsos digitalizados por el ADC en presencia de la señal de *gate* son enviados a la memoria RAM y almacenados en canales del

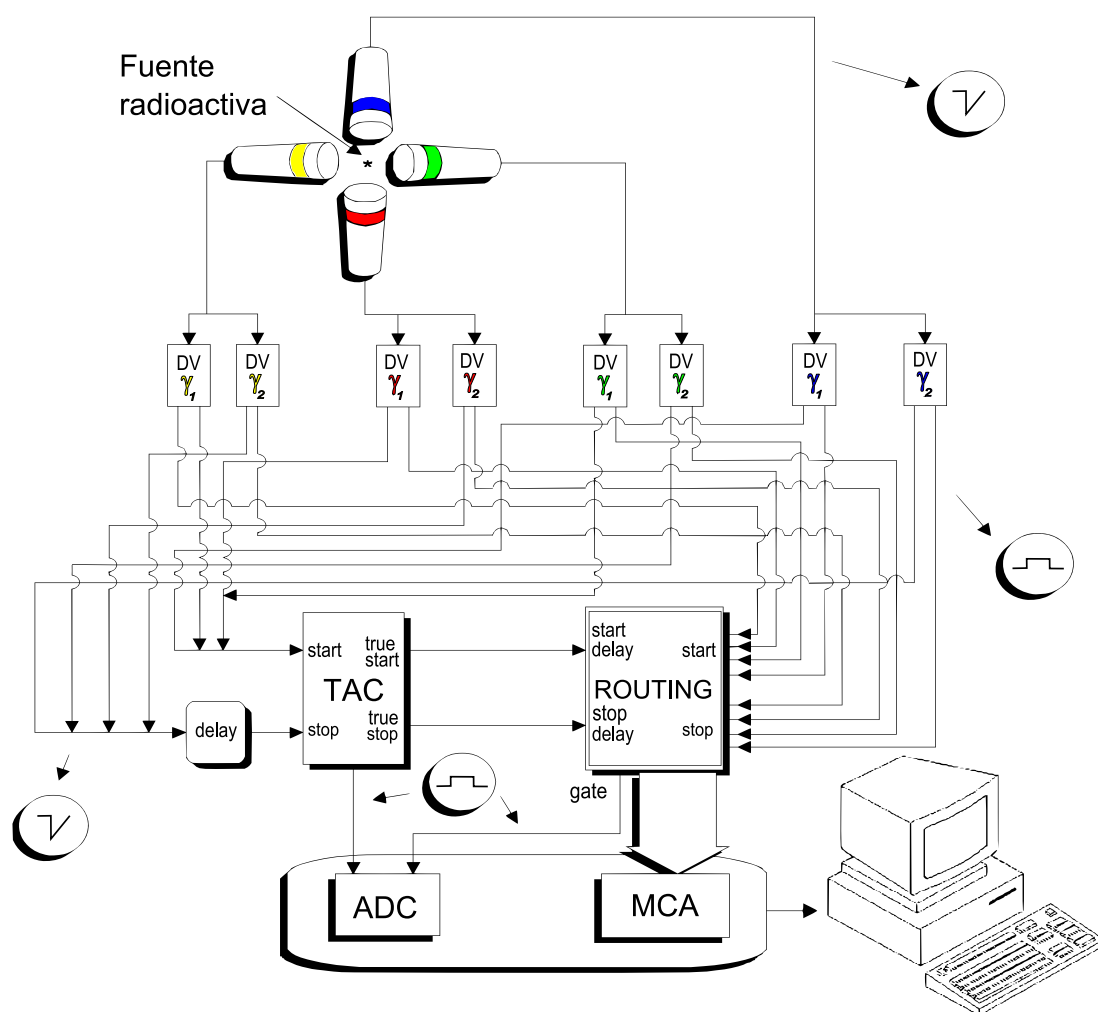


Figura B.1: Esquema del equipo PACAr.



analizador multicanal (MCA), proporcionales a la altura del pulso, en la sección de memoria correspondiente según de qué coincidencia de las 8 posibles se trate.

Más detalles del equipo PACAr y de los módulos que lo componen, pueden hallarse en los trabajos de Rentería (1992); Leo (1994) y Rentería *et al.* (2008).

## B.1. Resolución temporal

La resolución temporal  $r(t - t')$  es determinada experimentalmente midiendo la respuesta temporal del equipo ante dos eventos simultáneos. Para el equipo PACAr se detectaron las radiaciones  $\gamma$  de 1173 keV y 1333 keV correspondientes a la cascada de  $^{60}\text{Co}$ , el cual tiene una vida media de estado intermedio  $\tau = 0.73$  ps (despreciable frente a la resolución típica de un equipo PAC). Mediante este procedimiento se determinó una resolución temporal  $\tau_{res}$  del equipo PACAr de 0.32(2) ns (Rentería *et al.*, 2008).

## B.2. Medidas en función de la temperatura

El estudio del GCE como función de la temperatura  $T$  con este espectrómetro se realizó colocando la muestra en un horno durante la toma de datos. Para ello existe un compromiso entre el espacio necesario para el emplazamiento del horno que rodea a la muestra y la distancia muestra-detector para optimizar la toma de un espectro PAC. La forma de cono truncado de los cristales centelladores del espectrómetro PACAr contempla esta necesidad (Rentería *et al.*, 2008), y permite la utilización de hornos cilíndricos de dimensiones reducidas (2.5 cm de diámetro), los cuales pueden operar hasta los 1250 °C.

Por otra parte, como se mencionó, las muestras suelen requerir de varios tratamientos térmicos a temperaturas  $T_{tt}$ . Para ello se utilizó otro horno con rampas de temperaturas programables para tratamientos prolongados, operando también hasta 1250 °C.

El tiempo que demanda la determinación del GCE sobre una muestra a una dada temperatura depende de la actividad de la sonda-impureza radiactiva y de la resolución pretendida en el espectro PAC, pudiendo demorar desde unas pocas horas hasta varios días.

## B.3. Tratamiento de los resultados

Con el espectrómetro PACAr son adquiridos ocho espectros de coincidencias  $C_{ij}(t)$ , donde los índices  $i$  y  $j$  indican en cual detector de los cuatro posibles son registradas las radiaciones  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , respectivamente ( $i$  y  $j$  adoptan valores de 1 a 4). Cuatro de estos espectros  $C_{ij}(t)$  corresponden a coincidencias detectadas con una geometría con  $\theta = 180^\circ$ , mientras que los cuatro restantes corresponden a  $\theta = 90^\circ$ . Descontando las coincidencias accidentales  $C_A$  (ver ecuación 4.9), los espectros pueden ser combinados para obtener los valores efectivos:

$$C(180^\circ, t) = \sqrt{C_{13}(t) + C_{31}(t)} \cdot \sqrt{C_{24}(t) + C_{42}(t)} \quad (\text{B.1})$$

$$C(90^\circ, t) = \sqrt{C_{12}(t) + C_{21}(t)} \cdot \sqrt{C_{34}(t) + C_{43}(t)}, \quad (\text{B.2})$$

con los que se construye el espectro  $R(t)$  reemplazando B.1 y B.2 en la ecuación 4.13:

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{\sqrt{C_{13}(t)+C_{31}(t)} \cdot \sqrt{C_{24}(t)+C_{42}(t)} - \sqrt{C_{12}(t)+C_{21}(t)} \cdot \sqrt{C_{34}(t)+C_{43}(t)}}{\sqrt{C_{13}(t)+C_{31}(t)} \cdot \sqrt{C_{24}(t)+C_{42}(t)} + 2\sqrt{C_{12}(t)+C_{21}(t)} \cdot \sqrt{C_{34}(t)+C_{43}(t)}} \\ &\approx A_{22}^{exp} G_{22}^{exp}(t). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Los parámetros hiperfinos que caracterizan al GCE a partir de este espectro  $R(t)$  pueden obtenerse usando el programa TDPAC desarrollado en la Tesis de Ayala (1995). Con el mismo se realiza un ajuste por cuadrados mínimos a  $R(t)$  para calcular los parámetros  $\omega_Q$ ,  $\eta$  y  $\delta$  de cada interacción hiperfina, con una contribución al espectro dada por  $f_i$  (ecuaciones 4.15 y 4.16). La bondad de los ajustes realizados es evaluada a través del parámetro  $\chi^2$ , determinado también por el programa TDPAC. Como se señaló, es práctico además utilizar la transformada de Fourier del espectro  $R(t)$  para realizar una estimación de la cantidad de interacciones presentes en el mismo. El programa de ajuste mencionado también proporciona estas transformadas.

## Apéndice C

# Conversión de parámetros hiperfinos

Se presentan en este Apéndice las expresiones utilizadas para la determinación de los valores de  $V_{zz}$  en los distintos sitios nucleares con las diferentes técnicas hiperfinas mencionadas en los Capítulos 4 y 5.

### C.1. Espectroscopía Mössbauer

Como se introdujo en la Sección 4.4, con la Espectroscopía Mössbauer (MS) puede determinarse en general el desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta E_q$ <sup>1</sup>, cuya relación con el GCE está dada por la ecuación 4.19. La determinación de  $V_{zz}$  dependerá entonces de la fuente Mössbauer utilizada. En algunos casos de los reportados en el Capítulo 5 el ajuste al espectro Mössbauer requirió de alguna estrategia en particular. Algunos autores reportan un valor de  $V_{zz}$  suponiendo  $\eta=0$  (Wickman y Nowik, 1967; Forester y Ferrando, 1976; Gerdau *et al.*, 1978). Otra estrategia es, a partir de la medida de  $\Delta E_q$ , considerar la variación de  $\eta$  entre 0 y 1 como parte de la incertidumbre en la determinación de  $V_{zz}$  (como se mencionó, para las fuentes con  $I=3/2$  tal variación en  $\eta$  representa un 12 % de  $\Delta E_q$ ) (Cadogan y Ryan, 2004). En el caso en que el patrón de niveles dado por  $f(I, \eta)$  es asimétrico se pueden determinar simultáneamente  $V_{zz}$  (incluyendo su signo) y  $\eta$ , como sucede en el caso de la fuente  $^{170}\text{Yb}$  (Cadogan y Ryan, 2004). De esta forma, en el trabajo de Plingen *et al.* (1971) pudo determinarse  $V_{zz}$  y  $\eta$  con distintos isótopos del Yb.

En la Tabla C.1 se resumen las equivalencias de interés para las fuentes Mössbauer  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{169}\text{Tm}$  y  $^{170}\text{Yb}$ , con las que distintos autores estudiaron las interacciones hiperfinas en los distintos sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Esta tabla contiene los factores de conversión y parámetros empleados para la obtención de los correspondientes valores de  $V_{zz}$  presentados en la Tabla 5.1.

---

<sup>1</sup>En esta técnica  $\Delta E_q$  se reporta en unidades de mm/s, que refieren a la velocidad relativa  $v$  entre la fuente y el absorbente. La conversión a unidades de energía se realiza considerando el corrimiento Doppler dado por  $\Delta E_q = E_\gamma v/c$ , siendo  $E_\gamma$  la energía de transición desde el estado sensitivo de la fuente Mössbauer.

Núclido	<sup>155</sup> Gd	<sup>161</sup> Dy	<sup>169</sup> Tm	<sup>170</sup> Yb
$E_\gamma$ (keV)	86.5	25.6	8.4	84.2
Equivalente a 1 mm/s en eV ( $\times 10^{-8}$ )	28.930	8.57	2.806	28.178
Equivalente a 1 mm/s en unidades de $V_{zz}$ ( $\times 10^{21}$ V/m <sup>2</sup> , suponiendo $\eta=0$ )	4.546	13.672	0.468	-1.334

Tabla C.1: Parámetros de conversión en espectroscopía Mössbauer con tierras raras.

## C.2. Resonancias nucleares

En las espectroscopías NQR y NMR es común reportar la constante de acoplamiento  $\nu_Q$ , la cual se relaciona con  $V_{zz}$  según se indicó en la expresión 4.20.

$$V_{zz} = \frac{\nu_Q}{Q} \frac{h}{e} \quad (\text{C.1})$$

Luego, usando los valores de  $Q$  de la Tabla 5.1 puede determinarse  $V_{zz}$  en cada caso según las siguientes relaciones:

- para <sup>17</sup>O:

$$V_{zz} = \nu_Q \cdot 1.60493 \times 10^{21} \quad (\text{C.2})$$

- para <sup>45</sup>Sc:

$$V_{zz} = \nu_Q \cdot 1.88068 \times 10^{20} \quad (\text{C.3})$$

- para <sup>115</sup>In:

$$V_{zz} = \nu_Q \cdot 5.10802 \times 10^{19} \quad (\text{C.4})$$

- para <sup>139</sup>La:

$$V_{zz} = \nu_Q \cdot 2.06875 \times 10^{20} \quad (\text{C.5})$$

- para <sup>175</sup>Lu:

$$V_{zz} = \nu_Q \cdot 1.18553 \times 10^{19} \quad (\text{C.6})$$

donde  $\nu_Q$  está expresado en MHz y  $V_{zz}$  en V/m<sup>2</sup>.

## C.3. Espectroscopía PAC

En espectroscopía PAC es común reportar valores de la frecuencia de interacción cuadrupolar  $\omega_Q$ , o de la constante de acoplamiento  $\nu_Q$ . Esta última presenta la ventaja de ser independiente del espín  $I$  del núcleo-sonda empleado (y además para  $\eta = 0$  resulta  $\omega_1 = \nu_Q$ ). Luego:

$$\omega_Q = \frac{2\pi\nu_Q}{4I(2I-1)} \quad (\text{C.7})$$

Para los niveles  $I=5/2$  de las sondas  $^{111}\text{Cd}$  y  $^{181}\text{Ta}$  se obtiene:

$$\omega_Q = \frac{\pi}{20} \nu_Q \quad (\text{C.8})$$

Usando los valores de  $Q$  correspondientes (ver Tabla 4.1) resultan las siguientes relaciones:

■ para  $^{111}\text{Cd}$ :

$$V_{zz} = \omega_Q \ 3.17211 \times 10^{20} \quad (\text{C.9})$$

■ para  $^{181}\text{Ta}$ :

$$V_{zz} = \omega_Q \ 1.11561 \times 10^{20} \quad (\text{C.10})$$

donde  $\omega_Q$  está expresada en Mrad/s y  $V_{zz}$  en V/m<sup>2</sup>.



## Apéndice D

# Modelo de cargas puntuales

El modelo de cargas puntuales (PCM) supone al cristal como un arreglo de iones puntuales de carga  $N|e|$  ubicados en posiciones  $\mathbf{R}_\alpha$ , donde  $N$  toma valores positivos o negativos según se trate de cationes o aniones de la red. De esta forma se escribe la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  como una distribución de cargas puntuales.

Las componentes del GCE debido al arreglo de iones en el origen de coordenadas se escriben según:

$$V_{ij}^{red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \frac{N_{\alpha} |e| (3x_{i\alpha}x_{j\alpha} - \delta_{ij}R_{\alpha}^2)}{R_{\alpha}^5}. \quad (\text{D.1})$$

Esta sumatoria se realiza sobre todos los iones de la red rotulados por  $\alpha$ , excluyendo al núcleo sonda ubicado en el origen de coordenadas. La distancia del  $\alpha$ -ésimo ión a la sonda es  $R_{\alpha}$  y las  $x_{i\alpha}$  son las coordenadas respectivas.

Por ejemplo, en el caso de los sesquióxidos  $\text{RE}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$  se tienen aniones de carga  $-2|e|$  en cada sitio de oxígeno y cationes de carga  $+3|e|$  en cada sitio de tierra rara RE, por lo que los índices  $N_{\alpha}$  adoptan los valores -2 y +3, respectivamente.

En este modelo se considera la posible deformación del carozo electrónico del átomo-sonda debido al campo generado por la distribución de iones de la red. Para incluir la correspondiente contribución a  $V_{zz}$  debido a este fenómeno se utiliza un *factor de antiapantallamiento de Sternheimer*  $\gamma_{\infty}$  (Sternheimer y Foley, 1953, 1956; Sternheimer, 1954a,b, 1963a,b, 1966, 1967), el cual da cuenta de la amplificación de  $V_{zz}$  debido a los electrones del núcleo-sonda. Considerando el apantallamiento, el GCE en el sitio del átomo-sonda se escribe entonces:

$$V_{ii} = (1 - \gamma_{\infty})V_{ii}^{red}. \quad (\text{D.2})$$

$\gamma_{\infty}$  es negativo para la mayoría de los iones de capa cerrada, lo que significa que el carozo electrónico del átomo-sonda amplifica el valor de  $V_{ii}$  correspondiente a la red. Los valores de  $\gamma_{\infty}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  son -29.27 y -61.42, respectivamente (Feiok y Johnson, 1969).

Respecto de los alcances de este modelo, en la Sección 5.3 se discuten las limitaciones del

mismo al momento de predecir el GCE en los distintos sistemas  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , razones por las que no se lo ha utilizado en esta Tesis para determinar nuevos valores de  $V_{zz}$  en los sistemas abordados.



# Apéndice E

## Algunos cálculos auxiliares

Se resumen en este Apéndice cálculos adicionales realizados con el método APW+lo que resultan de interés en el contexto de esta Tesis. Algunos de ellos refieren a alguna variante en el método teórico cuyas predicciones fueron analizadas, como son el método LSDA+ $U$  o la consideración del acoplamiento espín-órbita. Por otro lado, se detallan también aquí cálculos realizados a fin de determinar el origen del GCE en los sesquióxidos, según se ha indicado en el Capítulo 6.

### E.1. GCE y DOS en detalle

En esta Sección se detalla el análisis realizado de las contribuciones al GCE en algunos casos estudiados.

#### E.1.1. $\text{In}_2\text{O}_3$

En la Figura 6.2 se ha mostrado la DOS para la bixbyíta  $\text{In}_2\text{O}_3$ . A menores energías que las de la banda de valencia se tienen dos bandas adicionales, de acuerdo con las PDOS graficadas en la Figura 6.4a: una con carácter mayormente O-2s (en los -12 eV) y otra con carácter In-4d (en -7 eV) (ver Figura E.1). Si bien estas bandas contienen una cantidad de carga importante (1.5 y 8.4  $e^-$ , respectivamente), por tratarse de bandas profundas no contribuyen significativamente al GCE en el sitio de catión. La manera de comprobarlo es analizando el GCE al alterar la cantidad de estados ocupados considerados para su determinación, de forma tal de considerar estados con una energía mayor a un valor de corte  $E_{\min}$ , cubriendo de esta manera un intervalo de energías hasta el último nivel ocupado, dado por  $E_F$  (de esta manera  $E_{\min} < E < E_F$ ).

En la Figura E.1 se muestra la evolución de  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$  en  $\text{In}_2\text{O}_3$  al variar  $E_{\min}$ , junto con la DOS del sistema en el intervalo de energías estudiado<sup>1</sup>. Como puede apreciarse, las contribuciones  $V_{zz}^{pp}$  y  $V_{zz}^{dd}$  adoptan un valor constante para  $E_{\min}$  por debajo de la banda más profunda graficada (en -12 eV), las cuales son similares a las obtenidas si solo no se consideran

---

<sup>1</sup>Se recomienda leer este gráfico de derecha a izquierda, a fin de apreciar la evolución de  $V_{zz}$  a medida que aumenta la cantidad de estados considerados.

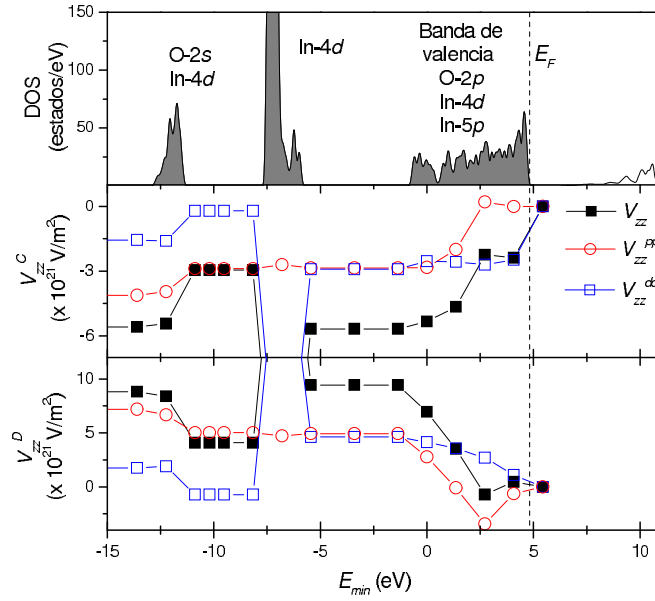


Figura E.1: DOS y contribuciones a  $V_{zz}$  en  $\text{In}_2\text{O}_3$  al variar  $E_{\min}$  según la aproximación LDA. La línea punteada indica la energía  $E_F$ .

los estados con energías en el intervalo  $-5 \text{ eV} < E < E_F$ . Las variaciones en  $V_{zz}^{dd}$  obtenidas en el intervalo  $-13 \text{ eV} < E_{\min} < -5 \text{ eV}$  se deben a que en este intervalo se computa el GCE considerando parcialmente las simetrías de los orbitales  $d$ . En particular debe destacarse que los valores de  $V_{zz}$  con  $E_{\min} = -15 \text{ eV}$  es prácticamente el mismo que el calculado con  $E_{\min} = -5 \text{ eV}$ . De esta forma, si bien los valores de  $V_{zz}$  reportados en la Tabla 6.4 provienen de aproximaciones que consideran estados de valencia aquellos con energías superiores a  $E_{\min} = -90 \text{ eV}$  ( $\simeq -7 \text{ Ry}$ ) (en el caso de átomo libre), son en realidad los estados de la banda de valencia los que originan el GCE. De esta manera se comprueba que la elección  $E_{\min} = -90 \text{ eV}$  utilizada en esta Tesis excede ampliamente los requerimientos para una buena estimación de los GCE. Para el caso particular del  $\text{In}_2\text{O}_3$  aquí tratado, el uso de este valor de  $E_{\min}$  significa tratar como estados de valencia los correspondientes a orbitales  $4p$ ,  $4d$ ,  $5s$  y  $5p$  del átomo  $\text{In}$ , con los que se obtienen con la aproximación LDA los valores  $-5.45$  y  $8.34 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  para  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$ , respectivamente. Sin embargo, como puede apreciarse en la Figura E.1, sólo con considerar las proyecciones  $\text{In-}4d$  y  $\text{In-}5p$  de la banda de valencia es suficiente para la estimación de  $V_{zz}$ . Niveles más profundos en energía pueden entonces tratarse como estados de *core*, lo que significa tratarlos como esféricos, sin contribuir a  $V_{zz}$ . Nótese sin embargo que de tratarse parcialmente los estados  $\text{In-}4d$  -ya sea por elegir un valor  $E_{\min}$  intrabanda (en  $-7 \text{ eV}$  aprox.) o interbandas  $4d$  ( $E_{\min}$  entre  $-12$  y  $-7 \text{ eV}$ ) - los resultados de  $V_{zz}$  varían considerablemente.

Debe señalarse que, conforme disminuye  $E_{\min}$  en este estudio la dirección de  $V_{zz}^C$  cambia, dado que  $|V_{zz}| \approx |V_{yy}|$  (nótese que  $\eta^C \approx 1$ ). Es por ello que para la construcción de la Figura E.1 se “persiguió” la componente del GCE sobre la dirección  $[0,1,0.74]$ , la cual corresponde originalmente a  $V_{zz}^C$  según los resultados presentados en la Sección 6.4.

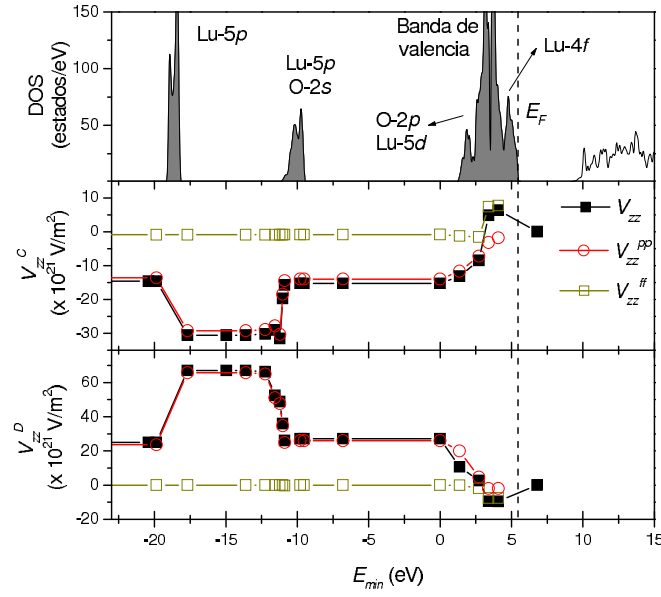


Figura E.2: DOS y contribuciones a  $V_{zz}$  en  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  al variar  $E_{\min}$  según la aproximación LDA. La línea punteada indica la energía  $E_F$ .

### E.1.2. $\text{Lu}_2\text{O}_3$

En este caso la incorporación de los electrones  $4f$  no altera significativamente el cálculo de GCE en los sitios de catión, ya que la contribución  $V_{zz}^{ff}$  es despreciable frente a  $V_{zz}^{pp}$  (ver Tabla 6.5 y Figura 6.21). En la Figura E.2 se ha repetido el análisis de la dependencia de  $V_{zz}$  en los sitios de catión de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  al cambiar la energía  $E_{\min}$ , como se realizó anteriormente para el sistema  $\text{In}_2\text{O}_3$ . En esta Sección se eligió el sistema  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  como caso representativo de la serie de sesquióxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

En este caso se han tratado como estados de valencia los correspondientes a orbitales  $5s$ ,  $5p$ ,  $4f$ ,  $5d$  y  $6s$  de catión, como en el resto de la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . A diferencia del caso  $\text{In}_2\text{O}_3$ , aquí la única contribución mayoritaria es la  $V_{zz}^{pp}$ . Sin embargo puede observarse que la banda de carácter Lu- $5p$  ubicada en los -20 eV y su hibridización con estados O- $2s$  en los -10 eV prácticamente no modifican la magnitud de  $V_{zz}$  (nótese que si  $E_{\min} < -20$  eV se obtienen iguales resultados que con  $-10 \text{ eV} < E_{\min} < 0$  eV), lo cual puede atribuirse a que se trata de estados energéticamente profundos. En consecuencia la contribución  $V_{zz}^{pp}$  mayoritaria proviene de estados hibridizados pertenecientes a la banda de valencia, los cuales tienen carácter Lu- $5p$ .

## E.2. Estudio del GCE en $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ a estructura fija

En la Figura 6.20 de la Sección 6.2.2 se han mostrado los resultados de  $V_{zz}$  sobre los sitios catiónicos de las bixbyitas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  utilizando las distintas aproximaciones a  $E_{xc}$ . En estos casos, al variar el catión Ln de un caso a otro se ha variado también el valor del parámetro de red  $a$  (se usó el valor experimental  $a_{exp}$  en cada caso), como así también se variaron los valores de

las coordenadas internas  $u$ ,  $x$ ,  $y$ , y  $z$ , dado que se trabajó con las estructuras refinadas. En la Tabla 6.1 se mostró que  $a_{exp}$  varía a lo largo de la serie en un 10 % (yendo de 10.3847 Å para  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  a 11.38 Å para  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). En la misma tabla se mostraron también los distintos valores para las coordenadas internas determinadas con las aproximaciones LDA y WC-GGA al refinar la estructura.

En este apartado se presentan predicciones APW+lo correspondientes a una estructura fija común a todos los sesquióxidos  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (esto es, fijar  $a$  y las coordenadas internas), a fin de determinar la incidencia del catión Ln en los valores de  $V_{zz}$ . Se utilizó  $a = 10.89$  Å (como valor intermedio representativo de la serie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) y los parámetros internos  $u$ ,  $x$ ,  $y$ , y  $z$  determinados experimentalmente para  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Este estudio del GCE a estructura fija se realizó utilizando los mismos parámetros de cálculo que los detallados en el Capítulo 6.

En la Figura E.3 se presentan los resultados obtenidos para  $V_{zz}$  en función de  $Z_{Ln}$ . Se aprecia que usando la aproximación LSDA  $|V_{zz}|$  decrece levemente conforme  $Z_{Ln}$  aumenta, siendo la disminución de cercana a un 15 % para ambos sitios catiónicos al analizar toda la serie. Con la aproximación LSDA+ $U$  se pierde este comportamiento monótono, de forma tal que  $V_{zz}$  vs.  $Z_{Ln}$  oscila en torno a los valores obtenidos con LSDA, similar a lo que ocurre cuando se trabaja sin fijar la estructura (ver Figura 6.20). De la diferencia entre estas predicciones y las obtenidas en el Capítulo 6 (esto es, comparar la Figura E.3 con la 6.20) se deduce que el efecto de la contracción lantánida (disminución de  $a$  al aumentar  $Z_{Ln}$ ) contrarresta el de disminución de  $|V_{zz}|$  con  $Z_{Ln}$  a estructura fija aquí observado, de forma tal que  $|V_{zz}|$  se mantiene aproximadamente constante en 24 y -14 x 10<sup>21</sup> V/m<sup>2</sup> para Ln en sitios D y C, respectivamente.

En resumen, y considerando las predicciones presentadas en la Figura 6.20, para esta estructura se observa que a grandes rasgos las diferencias electrónicas incorporadas al cambiar  $Z_{Ln}$  tienen un efecto opuesto sobre el GCE al que se produce debido al cambio estructural que se introduce también por el cambio del catión Ln.

### E.3. Modificaciones en $\rho(\mathbf{r})$ con el parámetro $U$

En la Sección 6.4.3 se graficaron distintas proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  para el sistema  $C\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , y se mencionó que en los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  el cambio más significativo en las mismas se debe a la presencia de los electrones Ln-4*f*. Para la aproximación LSDA+ $U$ , la aplicación del parámetro  $U$  sobre los orbitales Ln-4*f* produce la localización de los estados correspondientes en el espacio real, siendo esta localización espacial consistente con una mayor localización en energías de los estados en la DOS al incrementar el valor de  $U$ . Esto es, un incremento en el valor de  $U$  sobre los estados Ln-4*f* muda a energías más profundas los estados 4*f* ocupados, y a su vez produce una banda 4*f* cada vez más estrecha, tendiendo al caso de átomo libre. Este efecto se presenta en la Figura 6.9, donde puede apreciarse la evolución de las sub-bandas Ln-4*f* a medida que se aumenta el valor de  $U$ . En la Figura E.4 se repitió el estudio de las DOS como función de

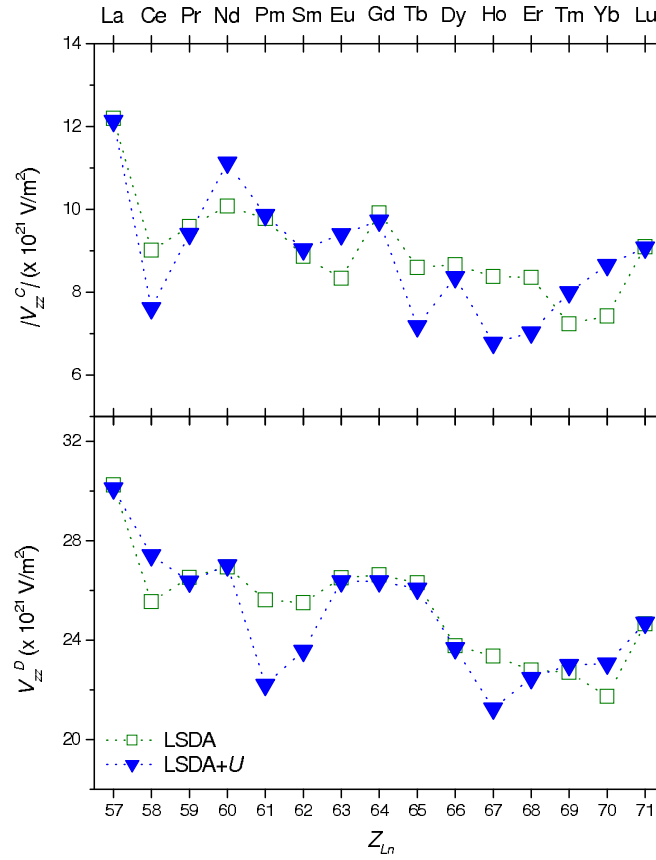


Figura E.3: Predicciones a estructura fija para  $V_{zz}^C$  y  $V_{zz}^D$  (en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>) como función de  $Z_{Ln}$  en los sistemas  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ . En la parte superior se indica nombre del catión.

$U$  utilizando valores aún mayores para el mismo en el sistema  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ <sup>2</sup>. Esta localización en energías se corresponde con cambios en  $\rho(\mathbf{r})$  en el espacio real, en particular con una mayor localización de los estados Nd-4*f* a medida que aumenta  $U$ . En la Figura E.5 se ejemplifica este efecto sobre el plano [100] a través de las proyecciones de  $\rho(\mathbf{r})$  para  $U = 0$  Ry, 0.8 Ry y 1.6 Ry<sup>3</sup>. Para  $U = 0$  Ry la distribución de los electrones 4*f* resulta más isotrópica que en los restantes casos (ver Figura E.5b). Al aumentar el valor de  $U$  esta situación cambia, teniéndose para los distintos valores de  $U$  no nulos considerados prácticamente los mismos resultados sobre las esferas de los átomos Nd, y se aprecia claramente que sobre estas esferas se tiene la proyección de los orbitales 4*f* (ver Figuras E.5d y E.5f). Se observa además que con  $U = 0.8$  Ry se tiene una densidad apreciable en las esferas de los átomos oxígenos, de acuerdo con la DOS presentada en la Figura E.4 (en este caso la banda 4*f* se ubica dentro de la de valencia). Por otro lado, un cambio en el valor de  $U$  no necesariamente produce un cambio en el valor de la contribución  $V_{zz}^{ff}$ , puesto que al aumentar  $U$  simultáneamente se localiza la carga 4*f* en las regiones atómicas y a su vez se mudan los estados respectivos a energías profundas, favoreciendo la simetría esférica de los mismos. En el caso particular  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , si bien  $V_{zz}^{ff}$  es despreciable, al duplicar  $U$  de 0.8

<sup>2</sup>Se eligió la fase A y este sistema en particular ya que en este caso los efectos de  $U$  sobre  $\rho(\mathbf{r})$  se aprecian en una forma más directa por tener esta estructura un único sitio catiónico.

<sup>3</sup>Las Figuras 2.2b y 6.29a pueden servir de orientación y ayudar en la interpretación de estos resultados.

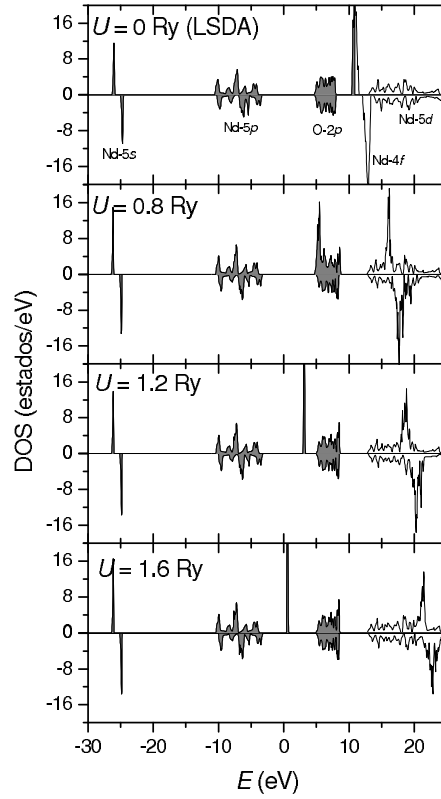


Figura E.4: DOS vs  $U$  en  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Se indica el valor de  $U$  en cada caso.

Ry a 1.6 Ry su magnitud disminuye a la mitad (de  $0.40$  a  $0.20 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>).

#### E.4. Aplicación del acoplamiento espín-órbita

En esta Sección se analiza la aplicación del acoplamiento espín-órbita (SOC) al sistema  $A\text{-Yb}_2\text{O}_3$ , como caso representativo de los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  estudiados. En la Figura E.6 se comparan las estructuras de bandas obtenidas utilizando las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$  sin SOC y con SOC (en estos últimos casos se hablará de aproximaciones LSDA+SOC y LSDA+ $U$ +SOC). Al igual que como se mostró en los distintos los sesquióxidos lantánidos estudiados, la aplicación del parámetro  $U$  sobre los orbitales  $\text{Ln-}4f$  permite reproducir el carácter semiconductor de este tipo de compuestos (ver Capítulo 6, o la Figura E.4). La consideración del acoplamiento espín-órbita desdobra los niveles de la estructura de bandas en ciertos puntos de la zona de Brillouin. De esta manera la aplicación de la perturbación dada por el operador  $\hat{H}_{so}$  (ver Sección A.7) rompe la degeneración según  $m_j$  para los estados afectados. Se aprecia en las Figuras E.6b y E.6d que en el caso LSDA+SOC este desdoblamiento es mayor que en el caso LSDA+ $U$ +SOC (del orden de 0.2 eV)

La aplicación de SOC en este sistema no afecta los valores de GCE. Utilizando la aproximación LSDA se obtiene  $V_{zz} = 18.48 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> en el sitio de catión, mientras que con LSDA+SOC se obtiene  $17.60 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>, lo cual representa una disminución del 5 %. De

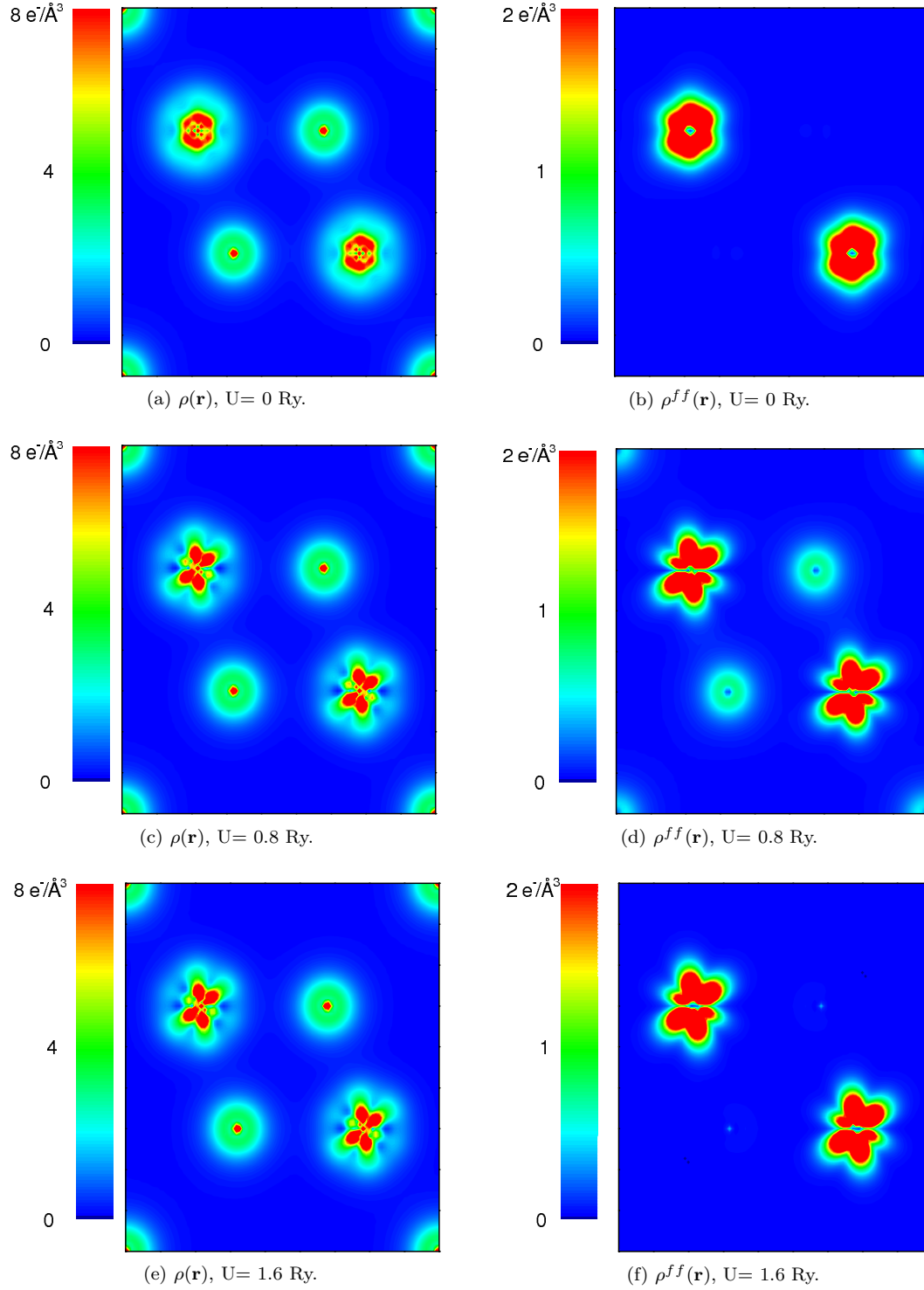


Figura E.5: Proyecciones de las densidades  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\rho^{ff}(\mathbf{r})$  sobre el plano  $[110]$  para  $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Se indica el valor de  $U$  en cada caso.  $\rho^{ff}(\mathbf{r})$  refiere a los estados ocupados Nd-4f.

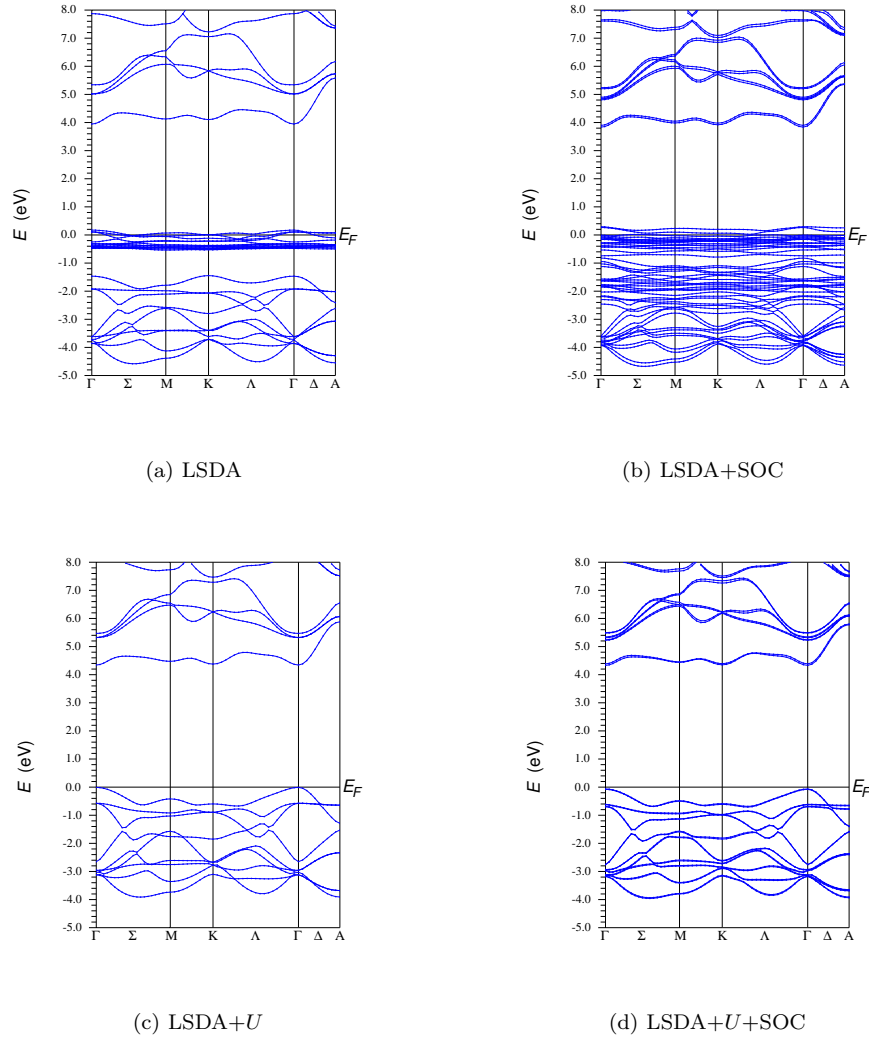


Figura E.6: Estructura de bandas para  $A\text{-Yb}_2\text{O}_3$  con las aproximaciones LSDA, LSDA+SOC, LSDA+ $U$  y LSDA+ $U$ +SOC.

la misma manera con LSDA+ $U$   $V_{zz} = 18.20 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ , mientras que para LSDA+ $U$ +SOC se tiene para esta magnitud el valor  $18.18 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$  (recordar que para esta fase  $\eta = 0$ ). En otros sesquióxidos de la serie  $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , como también en óxidos de estructura bixbyíta, se observa que la aplicación de SOC no cambia significativamente los valores de GCE en los sitios catiónicos. Por este motivo en el Capítulo 6 no se profundizó el estudio con SOC.

## E.5. Estudio del GCE en $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ a estructura fija

El estudio presentado en la Sección E.2 se repitió para el caso de la fase A. En este caso se repitieron los cálculos de primeros principios presentados en la Sección 6.6.2, fijando la estructura (según  $a$ ,  $c$  y las coordenadas internas) en una común a todos los sesquióxidos  $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , a fin de determinar la incidencia del catión Ln en los valores  $V_{zz}$ . Para ello se utilizaron los valores experimentales de  $a$  y  $c$  ( $a_{exp}$  y  $c_{exp}$ ) y los parámetros internos  $u$  y  $v$  correspondientes



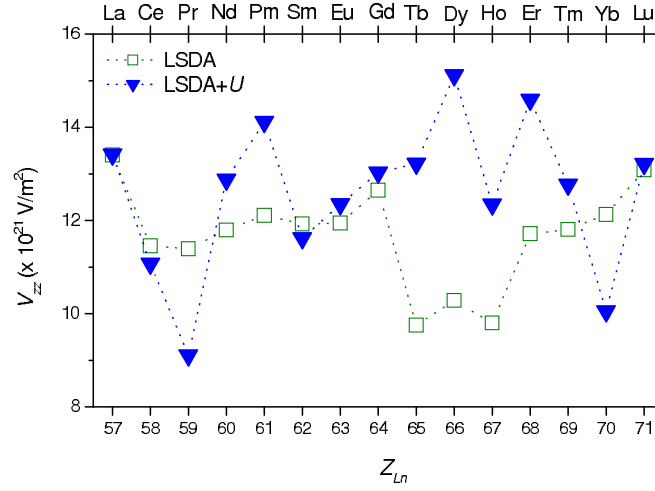


Figura E.7: Predicciones a estructura fija de  $V_{zz}$  (en unidades de  $10^{21} \text{ V/m}^2$ ) como función de  $Z_{Ln}$  en los sistemas  $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , obtenidas utilizando las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ . En la parte superior se indica nombre del catión.

al compuesto  $A\text{-La}_2\text{O}_3$ .

En la Figura E.7 se resumen las predicciones obtenidas con las aproximaciones LSDA y LSDA+ $U$ . Se aprecia que para ambas aproximaciones  $V_{zz}$  permanece aproximadamente constante al variar  $Ln$ , a diferencia de los resultados obtenidos al variar simultáneamente  $Ln$  y los parámetros estructurales, donde se obtiene que en general  $V_{zz}$  es creciente con  $Z_{Ln}$  (ver Figura 6.28). A partir de los resultados aquí obtenidos se deduce que la variación de  $V_{zz}$  con  $Z_{Ln}$  en esta fase se debe principalmente a los cambios estructurales al variar  $Ln$ , y no a las características particulares (electrónicas) del catión  $Ln$  utilizado.



# Bibliografía

*Nosotros no buscamos una cosa, sino alguien que  
nos hable de ella.*

El Poeta en Baudolino

Umberto Eco

ADACHI, G. y IMANAKA, N. The binary rare earth oxides. *Chemical Reviews*, vol. 98, páginas 1479–1514, 1998. doi: 10.1021/cr940055h.

ADACHI, N., G. IMANAKA y KANG, Z. C. *Binary Rare Earth Oxides*. Kluwer Academic Publisher, 2005. ISBN: 978-1-4020-2569-3.

ÁGOSTON, P., ALBE, K., NIEMINEN, R. M. y PUSKA, M. J. Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: A comparative hybrid-functional study of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{ZnO}$ . *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, página 245501, 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.245501.

ALBA, M. D., CHAIN, P., FLORIAN, P. y MASSIOT, D.  $^{45}\text{Sc}$  spectroscopy of solids: Interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, páginas 12125–12132, 2010. doi: 10.1021/jp1036525.

ALBERS, R. C., CHRISTENSEN, N. E. y SVANE, A. Hubbard- $U$  band-structure methods. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, página 343201, 2009. doi: 10.1088/0953-8984/21/34/343201.

ALDEBERT, P. y TRAVERSE, J. Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . *Materials Research Bulletin*, vol. 14, páginas 303–323, 1979. doi: 10.1016/0025-5408(79)90095-3.

ALEMANY, P., DE P. R. MOREIRA, I., CASTILLO, R. y LLANOS, J. Electronic, structural, and optical properties of host materials for inorganic phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 513, páginas 630–640, 2012. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.036.

ALI, F., SMITH, M. E., STEUERNAGEL, S. y WHITFIELD, H. J.  $^{17}\text{O}$  solid-state NMR examination of  $\text{La}_2\text{O}_3$  formation. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, páginas 261–264, 1996. doi: 10.1039/JM9960600261.

- ALIABAD, H. A. R., ARABSHAHI, H. y ALIABADI, A. H. The effect of Hubbard potential on effective mass of carriers in doped indium oxide. *International Journal of the Physical Sciences*, vol. 7, páginas 696–708, 2012. doi: 10.5897/IJPS11.1319.
- ANDERSSON, D. A., SIMAK, S. I., JOHANSSON, B., ABRIKOSOV, I. A. y SKORODUMOVA, N. V. Modeling of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CeO}_{2-x}$  in the LDA+ $U$  formalism. *Phys. Rev. B*, vol. 75, página 035109, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.035109.
- ANISIMOV, V. I., ARYASETIWAN, F. y LICHTENSTEIN, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ $U$  method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, página 767, 1997. doi: 10.1088/0953-8984/9/4/002.
- ANISIMOV, V. I., SOLOVYEV, I. V., KOROTIN, M. A., CZYŻYK, M. T. y SAWATZKY, G. A. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, vol. 48, páginas 16929–16934, 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.16929.
- ANISIMOV, V. I., ZAAANEN, J. y ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of stoner  $I$ . *Phys. Rev. B*, vol. 44, páginas 943–954, 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.44.943.
- ARYASETIWAN, F., KARLSSON, K., JEPSEN, O. y SCHÖNBERGER, U. Calculations of Hubbard  $U$  from first-principles. *Phys. Rev. B*, vol. 74, página 125106, 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.125106.
- ASHCROFT, N. W. y MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976. ISBN: 0-03-083993-9.
- ATOU, T., KUSABA, K., FUKUOKA, K., KIKUCHI, M. y SYONO, Y. Shock-induced phase transition of  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}$ , and  $\text{In}$ )-type compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 89, páginas 378–384, 1990. doi: 10.1016/0022-4596(90)90280-B.
- ATOU, T., KUSABA, K., SYONO, Y., KIKEGAWA, T. y IWASAKI, H. Pressure-induced phase transition in rare earth sesquioxides. *Geophysical Monograph Series*, vol. 67, páginas 469–475, 1992. doi: 10.1029/GM067p0469.
- AYALA, A. P. *Tesis de Doctorado. Interacciones hiperfinas en el sistema  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaHfO}_3$* . Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1995. ISBN: SEDICI-UNLP/2431.
- BAI, L., LIU, J., LI, X., JIANG, S., XIAO, W., LI, Y., TANG, L., ZHANG, Y. y ZHANG, D. Pressure-induced phase transformations in cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . *Journal of Applied Physics*, vol. 106, página 073507, 2009. doi: 10.1063/1.3236580.
- BÄR, S., SCHEIFE, H., PETERMANN, K. y HUBER, G. Sesquioxides as host materials for rare-earth-doped bulk lasers and active waveguides. En *Rare Earth Oxide Thin Films* (editado por M. Fanciulli y G. Scarel), vol. 106 de *Topics in Applied Physics*, páginas 401–422, 2007. ISBN: 978-3-540-35796-4.

- BARNES, R. G., MÖSSBAUER, R. L., KANKELEIT, E. y POINDEXTER, J. M. Electronic shielding by closed shells in salts of thulium. *Phys. Rev.*, vol. 136, páginas A175–A189, 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.A175.
- BARTON, W. A. y CASHION, J. D. Electric-field gradients in ionic gadolinium compounds. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, página 2897, 1979. doi: 10.1088/0022-3719/12/14/024.
- BARTOS, A., LIEB, K. P., PASQUEVICH, A. F. y UHRMACHER, M. Scaling of the electric field gradient of  $^{111}\text{Cd}$  impurities in the bixbyite oxides of Y, Sc, Dy and Yb. *Physics Letters A*, vol. 157, páginas 513 – 518, 1991. doi: 10.1016/0375-9601(91)91029-D.
- BARZILAI, S., HALEVY, I. y YEHESEKEL, O. Bulk modulus of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : *Ab initio* calculations and experimental results. *Journal of Applied Physics*, vol. 110, página 043532, 2011. doi: 10.1063/1.3626457.
- BASTOW, T. J.  $^{139}\text{La}$  nuclear magnetic resonance characterisation of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  where M = Cr, Mn or Co. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 3, páginas 17 – 22, 1994. doi: 10.1016/0926-2040(94)90047-7.
- BASTOW, T. J. y STUART, S. N.  $^{17}\text{O}$  NMR in simple oxides. *Chemical Physics*, vol. 143, páginas 459 – 467, 1990. doi: 10.1016/0301-0104(90)87025-7.
- BECKE, A. D. y ROUSSEL, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Phys. Rev. A*, vol. 39, páginas 3761–3767, 1989. doi: 10.1103/PhysRevA.39.3761.
- BIBILONI, A. G., CASTIGLIONI, M. S. y PASQUEVICH, A. F. Do you know what was LENIH and what it has become now? *Physica B: Condensed Matter*, vol. 389, páginas 1–8, 2007. doi: 10.1016/j.physb.2006.07.010.
- BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, vol. 71, páginas 809–824, 1947. doi: 10.1103/PhysRev.71.809.
- BLAHA, P. y SCHWARZ, K. Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, páginas 1535–1552, 1983. doi: 10.1002/qua.560230435.
- BLAHA, P., SCHWARZ, K. y DEDERICH, P. H. First-principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals. *Phys. Rev. B*, vol. 37, páginas 2792–2796, 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.37.2792.
- BLAHA, P., SCHWARZ, K., MADSEN, G. K. H., KVASNICKA, D. y LUITZ, J. *WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*. Techn. Universität Wien, 2012. ISBN: 3-9501031-1-2.

- BLÖCHL, P. E., JEPSEN, O. y ANDERSEN, O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, vol. 49, páginas 16223–16233, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223.
- BLUMBERG, H., PERSSON, B. y BENT, M. Nuclear spins and moments of the 86.5- and 105.3-keV states in  $\text{Gd}^{155}$ . *Phys. Rev.*, vol. 170, páginas 1076–1082, 1968. doi: 10.1103/PhysRev.170.1076.
- BOLSE, W., UHRMACHER, M. y LIEB, K. P. Perturbed angular-correlation experiments on  $^{111}\text{In}$  in oxidized fcc metals and their oxides. *Phys. Rev. B*, vol. 36, páginas 1818–1830, 1987. doi: 10.1103/PhysRevB.36.1818.
- BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, página 150901, 2012. doi: 10.1063/1.4704546.
- BUTZ, T. Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of  $\gamma$ -rays. *Hyperfine Interactions*, vol. 52, páginas 189–228, 1989. doi: 10.1007/BF02651311.
- BUTZ, T. Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of  $\gamma$ -rays (erratum). *Hyperfine Interactions*, vol. 73, páginas 387–388, 1992. doi: 10.1007/BF02418614.
- BUTZ, T. y LERF, A. Comment on Mössbauer studies of the 6.2 keV-rays of  $^{181}\text{Ta}$  in Ta-dichalcogenides. *Physics Letters A*, vol. 97, páginas 217–218, 1983. doi: 10.1016/0375-9601(83)90362-6.
- BUTZ, T., SAIBENE, S., FRAENZKE, T. y WEBER, M. A TDPAC-camera. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 284, páginas 417–421, 1989. doi: 10.1016/0168-9002(89)90311-2.
- CADOGAN, J. M. y RYAN, D. H. An overview of  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$  and  $^{170}\text{Yb}$  Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, vol. 153, páginas 25–41, 2004. doi: 10.1023/B:HYPE.0000024711.45868.29.
- CALMELS, L., COULON, P. E. y SCHAMM-CHARDON, S. Calculated and experimental electron energy-loss spectra of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ , and  $\text{LaOF}$  nanophases in high permittivity lanthanum-based oxide layers. *Applied Physics Letters*, vol. 98, página 243116, 2011. doi: 10.1063/1.3600783.
- CAMARGO-MARTÍNEZ, J. A. y BAQUERO, R. Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors. *Phys. Rev. B*, vol. 86, página 195106, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.195106.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, páginas 1318–1343, 2006. doi: 10.1590/s0103-97332006000700035.

- CARBONARI, A. W., MESTNIK-FILHO, J., ATTILI, R. N., MORALLES, M. y SAXENA, R. N. Electric field gradient in bixbyite rare-earth oxides  $R_2O_3$  ( $R=Ti, Eu, Lu, Tm$ ) measured by perturbed angular correlation. *Hyperfine Interactions*, vol. 120-121, páginas 475–478, 1999. doi: 10.1023/A:1017009809253.
- CASHION, J. D., PROWSE, D. B. y VAS, A. Mössbauer effect study of gadolinium compounds using  $^{155}Gd$ . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, página 2611, 1973. doi: 10.1088/0022-3719/6/16/014.
- CHAIN, C. Y., QUILLE, R. A. y PASQUEVICH, A. F. Ball milling induced solid-state reactions in the  $La_2O_3$ - $HfO_2$  ceramic system. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, páginas 524–526, 2010. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.130.
- CONNELLY, N. G., DAMHUS, T., HARTSHORN, R. M. y HUTTON, A. T., editores. *Nomenclature of inorganic chemistry, IUPAC Recommendations*. RSC Publishing, 2005. ISBN: 0-85404-438-8.
- COTTENIER, S. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, 2002. ISBN: 90-807215-1-4.
- DA SILVA, J. L. F. Stability of the  $Ce_2O_3$  phases: A DFT+ $U$  investigation. *Phys. Rev. B*, vol. 76, página 193108, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.193108.
- DA SILVA, J. L. F., GANDUGLIA-PIROVANO, M. V., SAUER, J., BAYER, V. y KRESSE, G. Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria. *Phys. Rev. B*, vol. 75, página 045121, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.045121.
- DARRIBA, G. N. *Tesis de Doctorado. Propiedades estructurales y electrónicas de óxidos semiconductores con impurezas  $^{181}Ta/^{111}Cd$  diluídas. Estudio experimental y de primeros principios*. Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2009. ISBN: SEDICI-UNLP/2619.
- DARRIBA, G. N., ERRICO, L. A., EVERSHEIM, P. D., FABRICIUS, G. y RENTERÍA, M. First-principles and time-differential  $\gamma$ - $\gamma$  perturbed-angular-correlation spectroscopy study of structural and electronic properties of Ta-doped  $TiO_2$  semiconductor. *Phys. Rev. B*, vol. 79, página 115213, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.115213.
- DARRIBA, G. N., RENTERÍA, M., PETRILLI, H. M. y ASSALI, L. V. C. Site localization of Cd impurities in sapphire. *Phys. Rev. B*, vol. 86, página 075203, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.075203.
- DILAWAR, N., VARANDANI, D., MEHROTRA, S., POSWAL, H. K., SHARMA, S. M. y BANDYOPADHYAY, A. K. Anomalous high pressure behaviour in nanosized rare earth sesquioxides. *Nanotechnology*, vol. 19, página 115703, 2008. doi: 10.1088/0957-4484/19/11/115703.

- DOLE, S. L., HUNTER JR., O. y CALDERWOOD, F. W. Elastic properties of polycrystalline scandium and thulium sesquioxides. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, páginas 167–168, 1977. doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb15497.x.
- DOUGLAS, B. E. y HO, S. *Structure and chemistry of Crystalline Solids*. Springer, 2006. ISBN: 978-0-387-36687-6.
- DREIZLER, R. M. y GROSS, E. K. U. *Density Functional Theory, An approach to the quantum many-body problem*. Springer-Verlag, 1990. ISBN: 3-540-51993-9.
- ERRICO, L. A. *Tesis de Doctorado. Gradiente de Campo Eléctrico en sitios de impurezas  $^{111}\text{Cd}/^{181}\text{Ta}$  en Óxidos semiconductores. Estudio experimental, semiempírico y de primeros principios*. Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2002. ISBN: SEDICI-UNLP/2222.
- ERRICO, L. A., FABRICIUS, G. y RENTERÍA, M. Metal impurities in an oxide: *ab initio* study of electronic and structural properties of Cd in rutile  $\text{TiO}_2$ . *Phys. Rev. B*, vol. 67, página 144104, 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.144104.
- ERRICO, L. A., FABRICIUS, G., RENTERÍA, M., DE LA PRESA, P. y FORKER, M. Anisotropic relaxations introduced by Cd impurities in rutile  $\text{TiO}_2$ : First-principles calculations and experimental support. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, página 055503, 2002. doi: 10.1103/PhysRevLett.89.055503.
- ERRICO, L. A., RENTERÍA, M., BIBILONI, A. G. y DARRIBA, G. N. Temperature dependence of the EFG at Cd-doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ : How *ab initio* calculations can complement PAC experiments. *physica status solidi (c)*, vol. 2, páginas 3576–3580, 2005. doi: 10.1002/pssc.200461788.
- ERRICO, L. A., RENTERÍA, M., BIBILONI, A. G. y FREITAG, K. Electric-field gradients at  $^{181}\text{Ta}$  impurity sites in  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bixbyites. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 389, páginas 124–129, 2007. doi: 10.1016/j.physb.2006.07.038.
- ERRICO, L. A., RENTERÍA, M., BIBILONI, A. G. y REQUEJO, F. G. Hyperfine interactions in  $^{111}\text{Cd}$ -doped lutetium sesquioxide. *Hyperfine Interactions*, vol. 120-121, páginas 457–462, 1999. doi: 10.1023/A:1017053624275.
- ERRICO, L. A., RENTERÍA, M., FABRICIUS, G. y DARRIBA, G. N. FLAPW study of the EFG tensor at Cd impurities in  $\text{In}_2\text{O}_3$ . *Hyperfine Interactions*, vol. 158, páginas 63–69, 2004. doi: 10.1007/s10751-005-9009-3.
- ERRICO, L. A., RENTERÍA, M., PASQUEVICH, A. F., BIBILONI, A. G. y FREITAG, K. Hyperfine interactions at  $^{181}\text{Hf}(\rightarrow^{181}\text{Ta})$  impurities implanted in  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : structural and electronic dependence of the EFG in bixbyite sesquioxides. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 22, páginas 149–156, 2001. doi: 10.1007/PL00011141.



- EYRING, L. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3*. North Holland Publishing Co., 1979. ISBN: 978-0-444-85215-1.
- FABRIS, S., DE GIRONCOLI, S., BARONI, S., VICARIO, G. y BALDUCCI, G. Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria. *Phys. Rev. B*, vol. 71, página 041102, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.041102.
- FEIOCK, F. D. y JOHNSON, W. R. Atomic susceptibilities and shielding factors. *Phys. Rev.*, vol. 187, páginas 39–50, 1969. doi: 10.1103/PhysRev.187.39.
- FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, vol. 56, páginas 340–343, 1939. doi: 10.1103/PhysRev.56.340.
- FILIPPI, C., UMRIGAR, C. J. y TAUT, M. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100(2), páginas 1290–1296, 1994. doi: 10.1063/1.466658.
- FIOLHAIS, C., NOGUEIRA, M. y MARQUES, M., editores. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 2003. ISBN: 3-540-03082-2.
- FORESTER, D. W. y FERRANDO, W. A.  $^{161}\text{Dy}$  hyperfine parameters for  $C_2$  and  $C_{3i}$  site symmetries in  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, vol. 14, páginas 4769–4772, 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.14.4769.
- FORKEL, D., ENGEL, W., IWATSCHENKO-BORHO, M., KEITEL, R. y WITTHUHN, W. Cd-impurities in the semiconductor  $\text{In}_2\text{Te}_5$  studied by the PAC-method. *Hyperfine Interactions*, vol. 16, páginas 821–825, 1983. doi: 10.1007/BF02147374.
- FORKER, M. Rare earth hyperfine interactions studied by perturbed angular correlations. *Hyperfine Interactions*, vol. 26, páginas 907–940, 1985. doi: 10.1007/BF02354644.
- FRAUENFELDER, H. y STEFFEN, R. M. *Alpha-, Beta- & Gamma-Ray Spectroscopy*. North-Holland, 1965.
- FRAUENFELDER, H. y STEFFEN, R. M. *Alpha-, Beta- & Gamma-Ray Spectroscopy, Vol. 2*. North-Holland, 1966.
- GARCÍA SOLÉ, J., BAUSÁ, L. E. y JAQUE, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 2005. ISBN: 0-470-86885-6.
- GERDAU, E., WINKLER, H. y SABATHIL, F. Mössbauer effect with  $^{137}\text{La}$ . *Hyperfine Interactions*, vol. 4, páginas 630–635, 1978. doi: 10.1007/BF01021904.
- GREENWOOD, N. N. y GIBB, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd., 1971. ISBN: 412107104.

- GUO, Q., ZHAO, Y., JIANG, C., MAO, W. L. y WANG, Z. Phase transformation in  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  at high pressure: In situ synchrotron X-ray diffraction study and ab initio DFT calculation. *Solid State Communications*, vol. 145, páginas 250–254, 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.11.019>.
- GUO, Q., ZHAO, Y., JIANG, C., MAO, W. L., WANG, Z., ZHANG, J. y WANG, Y. Pressure-induced cubic to monoclinic phase transformation in erbium sesquioxide  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . *Inorganic Chemistry*, vol. 46, páginas 6164–6169, 2007. doi: [10.1021/ic070154g](https://doi.org/10.1021/ic070154g).
- HAAS, P., TRAN, F. y BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Phys. Rev. B*, vol. 79, página 085104, 2009. doi: [10.1103/PhysRevB.79.085104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.085104).
- HAFNER, J. Atomic-scale computational materials science. *Acta Materialia*, vol. 48, páginas 71–92, 2000. doi: [10.1016/S1359-6454\(99\)00288-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00288-8).
- HALEVY, I., CARMON, R., WINTERROSE, M. L., YEHESEKEL, O., TIFERET, E. y GHOSE, S. Pressure-induced structural phase transitions in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sesquioxide. *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 215, página 012003, 2010. doi: [10.1088/1742-6596/215/1/012003](https://doi.org/10.1088/1742-6596/215/1/012003).
- HANIC, F., HARTMANOVÁ, M., KNAB, G. G., URUSOVSKAYA, A. A. y BAGDASAROV, K. S. Real structure of undoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystals. *Acta Crystallographica B*, vol. 40, páginas 76–82, 1984. doi: [10.1107/S0108768184001774](https://doi.org/10.1107/S0108768184001774).
- HERZOG, P., FREITAG, K., REUSCHENBACH, M. y WALITZKI, H. Nuclear orientation of  $^{111m}\text{Cd}$  in Zn and Be and the quadrupole moment of the 245 keV state. *Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei*, vol. 294, páginas 13–15, 1980. doi: [10.1007/BF01473117](https://doi.org/10.1007/BF01473117).
- HIROSAKI, N., OGATA, S. y KOCER, C. *Ab initio* calculation of the crystal structure of the lanthanide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  sesquioxides. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 351, páginas 31–34, 2003. doi: [10.1016/S0925-8388\(02\)01043-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01043-5).
- HOHENBERG, P. y KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, vol. 136, páginas B864–B871, 1964. doi: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- JEON, S. y HWANG, H. Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ). *Journal of Applied Physics*, vol. 93, páginas 6393–6395, 2003. doi: [10.1063/1.1569028](https://doi.org/10.1063/1.1569028).
- JIANG, H., GOMEZ-ABAL, R. I., RINKE, P. y SCHEFFLER, M. Localized and itinerant states in lanthanide oxides united by  $\text{GW@LDA}+U$ . *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, página 126403, 2009. doi: [10.1103/PhysRevLett.102.126403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.126403).
- JIANG, H., GOMEZ-ABAL, R. I., RINKE, P. y SCHEFFLER, M. First-principles modeling of localized  $d$  states with the  $\text{GW@LDA}+U$  approach. *Phys. Rev. B*, vol. 82, página 045108, 2010a. doi: [10.1103/PhysRevB.82.045108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.045108).

- JIANG, S., LIU, J., LI, X., BAI, L., XIAO, W., ZHANG, Y., LIN, C., LI, Y. y TANG, L. Phase transformation of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  at high pressure. *Journal of Applied Physics*, vol. 110, página 013526, 2011. doi: 10.1063/1.3603027.
- JIANG, S., LIU, J., LIN, C., BAI, L., XIAO, W., ZHANG, Y., ZHANG, D., LI, X., LI, Y. y TANG, L. Pressure-induced phase transition in cubic  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . *Journal of Applied Physics*, vol. 108, página 083541, 2010b. doi: 10.1063/1.3499301.
- JIANG, S., LIU, J., LIN, C., BAI, L., ZHANG, Y., LI, X., LI, Y., TANG, L. y WANG, H. Structural transformations in cubic  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  at high pressures. *Solid State Communications*, vol. 169, páginas 37–41, 2013a. doi: 10.1016/j.ssc.2013.06.027.
- JIANG, S., LIU, J., LIN, C., LI, X. y LI, Y. High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopy of phase transitions in  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . *Journal of Applied Physics*, vol. 113, páginas 113502–113502–6, 2013b. doi: 10.1063/1.4795504.
- KARLSSON, K., ARYASETIWAN, F. y JEPSEN, O. Method for calculating the electronic structure of correlated materials from a truly first-principles LDA+ $U$  scheme. *Phys. Rev. B*, vol. 81, página 245113, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.81.245113.
- KAUFMANN, E. N. y VIANDEN, R. J. The electric field gradient in noncubic metals. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 51, páginas 161–214, 1979. doi: 10.1103/RevModPhys.51.161.
- KIM, N., HSIEH, C.-H. y STEBBINS, J. F. Scandium coordination in solid oxides and stabilized zirconia:  $^{45}\text{Sc}$  NMR. *Chemistry of Materials*, vol. 18, páginas 3855–3859, 2006. doi: 10.1021/cm060590l.
- KING, P. D. C., VEAL, T. D., FUCHS, F., WANG, C. Y., PAYNE, D. J., BOURLANGE, A., ZHANG, H., BELL, G. R., CIMALLA, V., AMBACHER, O., EGDELL, R. G., BECHSTEDT, F. y MCCONVILLE, C. F. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral  $\text{In}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, vol. 79, página 205211, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.205211.
- KOELLING, D. D. y HARMON, B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 10, página 3107, 1977. doi: 10.1088/0022-3719/10/16/019.
- KOHN, W. y SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, vol. 140, páginas A1133–A1138, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- KOLLER, D., TRAN, F. y BLAHA, P. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. *Phys. Rev. B*, vol. 83, página 195134, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.83.195134.
- LEDERER, C. M. y SHIRLEY, V. C. *Table of Isotopes*. John Wiley & Sons, 1978. ISBN: 0471041793.
- LEO, W. R. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, 1994.

- LESKELÄ, M., KUKLI, K. y RITALA, M. Rare-earth oxide thin films for gate dielectrics in microelectronics. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 418, páginas 27–34, 2006. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.10.061.
- LIECHTENSTEIN, A. I., ANISIMOV, V. I. y ZAAENEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, vol. 52, páginas R5467–R5470, 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467.
- LIN, C.-M., WU, K.-T., HUNG, T.-L., SHEU, H.-S., TSAI, M.-H., LEE, J.-F. y LEE, J.-J. Phase transitions in  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  under high pressure. *Solid State Communications*, vol. 150, páginas 1564–1569, 2010. doi: 10.1016/j.ssc.2010.05.046.
- LIU, D., LEI, W. W., ZOU, B., YU, S. D., HAO, J., WANG, K., LIU, B. B., CUI, Q. L. y ZOU, G. T. High-pressure X-ray diffraction and Raman spectra study of indium oxide. *Journal of Applied Physics*, vol. 104, página 083506, 2008. doi: 10.1063/1.2999369.
- LONAPPAN, D., CHANDRA SHEKAR, N. V., SAHU, P. C., KUMARASAMY, B. V., BANDY-OPADHYAY, A. K. y RAJAGOPALAN, M. Cubic to hexagonal structural transformation in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  at high pressure. *Philosophical Magazine Letters*, vol. 88, páginas 473–479, 2008. doi: 10.1080/09500830802232534.
- LONAPPAN, D., SHEKAR, N. C., RAVINDRAN, T. R. y SAHU, P. C. High-pressure phase transition in  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . *Materials Chemistry and Physics*, vol. 120, páginas 65–67, 2010. doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.10.022.
- LUPASCU, D., ALBOHN, J., SHITU, J., BARTOS, A., KRÓLAS, K., UHRMACHER, M. y LIEB, K. P. Electric field gradients of  $^{111}\text{Cd}$  in the hexagonal (A-phase)  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sesquioxides. *Hyperfine Interactions*, vol. 80, páginas 959–964, 1993. doi: 10.1007/BF00567447.
- LUPASCU, D., BARTOS, A., LIEB, K. P. y UHRMACHER, M. Precision PAC measurements in  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  single crystals and structure refinement. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 93, páginas 441–447, 1994. doi: 10.1007/BF01314248.
- LUPASCU, D., HABENICHT, S., LIEB, K. P., NEUBAUER, M., UHRMACHER, M. y WENZEL, T. Relaxation of electronic defects in pure and doped  $\text{La}_2\text{O}_3$  observed by perturbed angular correlations. *Phys. Rev. B*, vol. 54, páginas 871–883, 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.54.871.
- MACDONALD, A. H., PICKET, W. E. y KOELLING, D. D. A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, página 2675, 1980. doi: 10.1088/0022-3719/13/14/009.
- MADSEN, G. K. H., BLAHA, P., SCHWARZ, K., SJÖSTEDT, E. y NORDSTRÖM, L. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B*, vol. 64, página 195134, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.64.195134.

- MAKINO, Y. y MIYAKE, S. Estimation of bulk moduli of compounds by empirical relations between bulk modulus and interatomic distance. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 313, páginas 235–241, 2000. doi: 10.1016/S0925-8388(00)01182-8.
- MANNING, W. R. y HUNTER, O. Elastic properties of polycrystalline yttrium oxide, holmium oxide, and erbium oxide: High-temperature measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, páginas 492–496, 1969. doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb09200.x.
- MAREZIO, M. Refinement of the crystal structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two wavelengths. *Acta Crystallographica*, vol. 20, páginas 723–728, 1966. doi: 10.1107/S0365110X66001749.
- MARSELLA, L. y FIORENTINI, V. Structure and stability of rare-earth and transition-metal oxides. *Phys. Rev. B*, vol. 69, página 172103, 2004. doi: 10.1103/PhysRevB.69.172103.
- MASLEN, E. N., STRELTSOV, V. A. y ISHIZAWA, N. A synchrotron X-ray study of the electron density in C-type rare earth oxides. *Acta Crystallographica B*, vol. 52, páginas 414–422, 1996. doi: 10.1107/S0108768195013371.
- MCCLURE, J. P. *PhD Thesis. High pressure phase transitions in the lanthanide sesquioxides*. University of Nevada Las Vegas, 2009. ISBN: University Libraries.
- MEDVEDEVA, J. E. *Combining Optical Transparency with Electrical Conductivity: Challenges and Prospects*, páginas 1–29. John Wiley Sons, Ltd, 2010. ISBN: 9780470710609.
- MENDOZA-ZÉLIS, L. A., BIBILONI, A. G., CARACOCHE, M. C., LÓPEZ-GARCÍA, A. R., MARTÍNEZ, J. A., MERCADER, R. C. y PASQUEVICH, A. F. Temperature dependence of the electric field gradient at Ta nuclei in hafnium pyrovanadate. *Hyperfine Interactions*, vol. 3, páginas 315–320, 1977. doi: 10.1007/BF01021562.
- MEYER, C., SANCHEZ, J. P., THOMASSON, J. y ITIÉ, J. P. Mössbauer and energy-dispersive x-ray-diffraction studies of the pressure-induced crystallographic phase transition in  $\text{C-Yb}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, vol. 51, páginas 12187–12193, 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.51.12187.
- MIKAMI, M. y NAKAMURA, S. Electronic structure of rare-earth sesquioxides and oxy-sulfides. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408-412, páginas 687–692, 2006. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.01.068.
- MOHANTA, S. K., MISHRA, S. N., SRIVASTAVA, S. K. y ROTS, M. First-principles calculation of the electric field gradient and magnetic hyperfine field in rare-earth metals (Gd to Lu) and dilute alloys with Cd. *Solid State Communications*, vol. 150, páginas 1789–1793, 2010. doi: 10.1016/j.ssc.2010.07.012.
- MOHN, P., PERSSON, C., BLAHA, P., SCHWARZ, K., NOVÁK, P. y ESCHRIG, H. Correlation induced paramagnetic ground state in FeAl. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, página 196401, 2001. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.196401.

- MOMIDA, H., COCKAYNE, E., UMEZAWA, N. y OHNO, T. Computational study of the dielectric properties of  $[\text{La}, \text{Sc}]_2\text{O}_3$  solid solutions. *Journal of Applied Physics*, vol. 107, página 074104, 2010. doi: 10.1063/1.3360935.
- MOMMA, K. y IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 41, páginas 653–658, 2008. doi: 10.1107/S0021889808012016.
- MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits, reprinted from Electronics, volume 38, number 8, april 19, 1965, pp.114 ff. *Solid-State Circuits Society Newsletter, IEEE*, vol. 11, páginas 33–35, 2006. doi: 10.1109/N-SSC.2006.4785860.
- MÖSSBAUER, R. L. General aspects of nuclear hyperfine interactions in salts of the rare earths. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 36, páginas 362–371, 1964. doi: 10.1103/RevModPhys.36.362.
- MUÑOZ, E. L. *Tesis de Doctorado. Estudio Experimental y de Primeros Principios de Interacciones Hiperfinas Dinámicas en Óxidos Semiconductores Dopados con Impurezas ( $^{111}\text{In}(\text{EC}) \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ )*. Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2011. ISBN: SEDICI-UNLP/2628.
- MUÑOZ, E. L., DARRIBA, G. N., BIBILONI, A. G., ERRICO, L. A. y RENTERÍA, M. Ionic exchange of Hf donor impurities in the wide-gap semiconductor  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, páginas 532–536, 2010a. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.038.
- MUÑOZ, E. L., RICHARD, D., CARBONARI, A. W., ERRICO, L. A. y RENTERÍA, M. PAC study of dynamic hyperfine interactions at  $^{111}\text{In}$ -doped  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  semiconductor and comparison with *ab initio* calculations. *Hyperfine Interactions*, vol. 197, páginas 199–205, 2010b. doi: 10.1007/s10751-010-0207-2.
- MUÑOZ, E. L., RICHARD, D., ERRICO, L. A. y RENTERÍA, M. *Ab initio* study of the EFG tensor at Cd impurities in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  semiconductor. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, páginas 2757–2759, 2009. doi: 10.1016/j.physb.2009.06.073.
- NING, L., ZHANG, Y. y CUI, Z. Structural and electronic properties of lutecia from first principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, página 455601, 2009. doi: 10.1088/0953-8984/21/45/455601.
- NORRESTAM, R. Refinement of the crystal structure of scandium oxide from single-crystal diffractometer data. *Arkiv för Kemi*, vol. 29, páginas 343–349, 1968.
- NOVÁK, P. *Calculation of spin-orbit coupling (notas incluídas con WIEN2k)*. 1997. ISBN: Ver www.wien2k.at.
- NOVÁK, P., BOUCHER, F., GRESSIER, P., BLAHA, P. y SCHWARZ, K. Electronic structure of the mixed valence system  $\text{YM}_2\text{BaNiO}_5$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ). *Phys. Rev. B*, vol. 63, página 235114, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.63.235114.

- OLIVER, G. L. y PERDEW, J. P. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. *Phys. Rev. A*, vol. 20, páginas 397–403, 1979. doi: 10.1103/PhysRevA.20.397.
- PALANDAGE, K. y FERNANDO, G. W. Role of point defects on conductivity, magnetism and optical properties in  $\text{In}_2\text{O}_3$ . *Physics Letters A*, vol. 374, páginas 2879–2885, 2010. doi: 10.1016/j.physleta.2010.05.003.
- PANDEY, K. K., GARG, N., MISHRA, A. K. y SHARMA, S. M. High pressure phase transition in  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 377, página 012006, 2012. doi: 10.1088/1742-6596/377/1/012006.
- PARR, R. G. y YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994. ISBN: 978-0-19-509276-9.
- PASQUEVICH, A. F., BIBILONI, A. G., MASSOLO, C. P., RENTERÍA, M., VERCESI, J. A. y FREITAG, K. Electric-field gradients at the  $^{181}\text{Ta}$  impurity site in Yb, Y, and Dy sesquioxides. *Phys. Rev. B*, vol. 49, páginas 14331–14336, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.14331.
- PASQUEVICH, A. F. y RENTERÍA, M. Impurity centers in oxides investigated by  $\gamma$ - $\gamma$  Perturbed Angular Correlation Spectroscopy and *Ab Initio* calculations. *Defect and Diffusion Forum*, vol. 311, páginas 62–104, 2011. doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.311.62.
- PEACOCK, P. W. y ROBERTSON, J. Band offsets and schottky barrier heights of high dielectric constant oxides. *Journal of Applied Physics*, vol. 92, páginas 4712–4721, 2002. doi: 10.1063/1.1506388.
- PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 28(S19), páginas 497–523, 1985. doi: 10.1002/qua.560280846.
- PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem (erratum). *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 30, página 451, 1986. doi: 10.1002/qua.560300314.
- PERDEW, J. P., BURKE, K. y ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, páginas 3865–3868, 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- PERDEW, J. P., BURKE, K. y ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple (errata). *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, página 1396, 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
- PERDEW, J. P., KURTH, S., ZUPAN, A. y BLAHA, P. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, páginas 2544–2547, 1999a. doi: 10.1103/PhysRevLett.82.2544.
- PERDEW, J. P., KURTH, S., ZUPAN, A. y BLAHA, P. Erratum: Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, páginas 5179–5179, 1999b. doi: 10.1103/PhysRevLett.82.5179.

- PERDEW, J. P. y WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, vol. 45, páginas 13244–13249, 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- PERDEW, J. P. y ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, vol. 23, páginas 5048–5079, 1981. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- PETIT, L., SVANE, A., SZOTEK, Z. y TEMMERMAN, W. M. First-principles study of rare-earth oxides. *Phys. Rev. B*, vol. 72, página 205118, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.205118.
- PETIT, L., SVANE, A., SZOTEK, Z. y TEMMERMAN, W. M. Electronic structure of rare earth oxides. En *Rare Earth Oxide Thin Films* (editado por M. Fanciulli y G. Scarel), vol. 106 de *Topics in Applied Physics*, páginas 331–343, 2007. ISBN: 978-3-540-35796-4.
- PHANI, K. K. y NIYOGI, S. K. Elastic modulus-porosity relation in polycrystalline rare-earth oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, páginas C362–C366, 1987. doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04920.x.
- PLINGEN, K.-G., WOLBECK, B. y SCHRÖDER, F.-J. Hyperfine interaction in polycrystalline paramagnetic ytterbium oxide studied by the Mössbauer effect. *Nuclear Physics A*, vol. 165, páginas 97–117, 1971. doi: 10.1016/0375-9474(71)90151-5.
- PROKOFIEV, A. V., SHELYKH, A. I. y MELEKH, B. T. Periodicity in the band gap variation of  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) in the lanthanide series. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 242, páginas 41–44, 1996. doi: 10.1016/0925-8388(96)02293-1.
- QI, J., LIU, J. F., HE, Y., CHEN, W. y WANG, C. Compression behavior and phase transition of cubic  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, vol. 109, página 063520, 2011. doi: 10.1063/1.3561363.
- RAHM, M. y SKORODUMOVA, N. V. Phase stability of the rare-earth sesquioxides under pressure. *Phys. Rev. B*, vol. 80, página 104105, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.104105.
- RAMS, M. *Diploma Thesis. Badanie gradientu pola elektrycznego w tlenku iterbu metodi zaburzonych korelacji kierunkowych*. Jagiellonian University, Poland, 1996.
- RAMS, M. y KRÓLAS, K. Crystal field effects in ytterbium compounds observed with PAC method. *Proc. Of XXXII Zakopane School of Physics*, páginas 401–403, 1997.
- RENTERÍA, M. *Tesis de Doctorado. Gradiente de Campo Eléctrico en Óxidos binarios*. Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 1992. ISBN: SEDICI-UNLP/2418.
- RENTERÍA, M., BIBILONI, A., DARRIBA, G., ERRICO, L., MUÑOZ, E., RICHARD, D. y RUNCO, J. Efficiency-optimized low-cost TDPAC spectrometer using a versatile routing/coincidence unit. *Hyperfine Interactions*, vol. 181, páginas 145–155, 2008. doi: 10.1007/s10751-008-9706-9.



- RENTERÍA, M., BIBILONI, A. G., REQUEJO, F. G., PASQUEVICH, A. F., SHITU, J., ERRICO, L. A. y FREITAG, K. Impurity cationic-site population and electric-field gradient dependence on ionic size in bixbyites sesquioxides implanted with  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ . *Modern Physics Letters B*, vol. 12, páginas 819–827, 1998. doi: 10.1142/S0217984998000949.
- RENTERÍA, M., FREITAG, K. y ERRICO, L. A. Non-ionic contributions to the electric-field gradient at  $^{111}\text{Cd}/^{181}\text{Ta}$  impurities in bixbyites. *Hyperfine Interactions*, vol. 120-121, páginas 449–455, 1999. doi: 10.1023/A:1017001607436.
- RENTERÍA, M., REQUEJO, F. G., BIBILONI, A. G., PASQUEVICH, A. F., SHITU, J. y FREITAG, K. Perturbed-angular-correlation study of the electric-field gradient in  $^{181}\text{doped}$  and implanted indium sesquioxide. *Phys. Rev. B*, vol. 55, páginas 14200–14207, 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.55.14200.
- REUNCHAN, P., ZHOU, X., LIMPIJUMNONG, S., JANOTTI, A. y DE WALLE, C. G. V. Vacancy defects in indium oxide: An *ab-initio* study. *Current Applied Physics*, vol. 11, páginas S296–S300, 2011. doi: 10.1016/j.cap.2011.03.051.
- RICHARD, D., DARRIBA, G., MUÑOZ, E., ERRICO, L. y RENTERÍA, M. Ionic exchange and the local structure in the  $\text{HfO}_2/\text{Ho}_2\text{O}_3$  system studied by PAC spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 594, páginas 189–196, 2014. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.107.
- RICHARD, D., MUÑOZ, E. L., BUTZ, T., ERRICO, L. A. y RENTERÍA, M. Electronic and structural properties, and hyperfine interactions at Sc sites in the semiconductor  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : TDPAC and *ab initio* study. *Phys. Rev. B*, vol. 82, página 035206, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.035206.
- RICHARD, D., MUÑOZ, E. L., BUTZ, T., ERRICO, L. A. y RENTERÍA, M. Comment on  $^{45}\text{Sc}$  spectroscopy of solids: Interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, páginas 17621–17622, 2011. doi: 10.1021/jp2060574.
- RICHARD, D., MUÑOZ, E. L., ERRICO, L. A. y RENTERÍA, M. Electric-field gradients at Ta impurities in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  semiconductor. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, páginas 3134–3136, 2012. doi: 10.1016/j.physb.2011.12.045.
- RICHARD, D., MUÑOZ, E. L., RENTERÍA, M., ERRICO, L. A., SVANE, A. y CHRISTENSEN, N. E. *Ab initio* LSDA and LSDA+*U* study of pure and Cd-doped cubic lanthanide sesquioxides. *Phys. Rev. B*, vol. 88, página 165206, 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.88.165206.
- ROBERTSON, J. y XIONG, K. Electronic structure and band offsets of lanthanide oxides. En *Rare Earth Oxide Thin Films* (editado por M. Fanciulli y G. Scarel), vol. 106 de *Topics in Applied Physics*, páginas 313–329, 2007. ISBN: 978-3-540-35796-4.

- RYU, S., DAS, S. K., BUTZ, T., SCHMITZ, W., SPIEL, C., BLAHA, P. y SCHWARZ, K. Nuclear quadrupole interaction at  $^{44}\text{Sc}$  in the anatase and rutile modifications of  $\text{TiO}_2$ : Time-differential perturbed-angular-correlation measurements and *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B*, vol. 77, página 094124, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.094124.
- SAHU, P. C., LONAPPAN, D. y SHEKAR, N. V. C. High pressure structural studies on rare-earth sesquioxides. *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 377, página 012015, 2012. doi: 10.1088/1742-6596/377/1/012015.
- SAIKI, A., ISHIZAWA, H., MIZUTANI, N. y KATO, M. Structural change of rare earth sesquioxides  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  as a function of temperature. *Yogyo Kyokaishi*, vol. 93, páginas 649–654, 1985. doi: 10.2109/jcersj1950.93.1082\_649.
- SCAREL, G., SVANE, A. y FANCIULLI, M. Scientific and technological issues related to rare earth oxides: An introduction. En *Rare Earth Oxide Thin Films* (editado por M. Fanciulli y G. Scarel), vol. 106 de *Topics in Applied Physics*, páginas 1–14, 2007. ISBN: 978-3-540-35796-4.
- SCHWARZ, K. y BLAHA, P. Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science*, vol. 28, páginas 259–273, 2003. doi: 10.1016/S0927-0256(03)00112-5.
- SCHWARZ, K., BLAHA, P. y MADSEN, G. K. H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Computer Physics Communications*, vol. 147, páginas 71–76, 2002. doi: 10.1016/S0010-4655(02)00206-0.
- SCHWARZ, K., BLAHA, P. y TRICKEY, S. B. Electronic structure of solids with WIEN2k. *Molecular Physics*, vol. 108, páginas 3147–3166, 2010. doi: 10.1080/00268976.2010.506451.
- SEGETH, W. *PhD Thesis. Internal oxidation of 5sp-impurities in silver.*. Rijksuniversiteit, Groningen, 1987.
- SEMIN, G. K. On solving secular equations for half-integer spins ( $I = 5/2, 7/2$ , and  $9/2$ ) in NQR spectroscopy. *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, páginas 38–46, 2007. doi: 10.1134/S0036024407010104.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, vol. 32, páginas 751–767, 1976. doi: 10.1107/S0567739476001551.
- SHARMA, N. D., SINGH, J., DOGRA, S., VARANDANI, D., POSWAL, H. K., SHARMA, S. M. y BANDYOPADHYAY, A. K. Pressure-induced anomalous phase transformation in nanocrystalline dysprosium sesquioxide. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, páginas 438–444, 2011. doi: 10.1002/jrs.2720.
- SHICK, A. B., LIECHTENSTEIN, A. I. y PICKETT, W. E. Implementation of the LDA+*U* method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis. *Phys. Rev. B*, vol. 60, páginas 10763–10769, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.60.10763.

- SHITU, J., PASQUEVICH, A. F., BIBILONI, A. G., RENTERÍA, M. y REQUEJO, F. G. Influence of impurity charge-state on the temperature dependence of the electric-field gradient. *Modern Physics Letters B*, vol. 12, páginas 281–289, 1998. doi: 10.1142/S0217984998000366.
- SHITU, J., WIARDA, D., WENZEL, T., UHRMACHER, M., LIEB, K. P., BEDI, S. y BARTOS, A. Electric-field gradients in  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  measured with perturbed-angular-correlation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, vol. 46, páginas 7987–7993, 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.7987.
- SHITU, J. A. *Tesis de Doctorado. Dependencia del Gradiente de Campo Eléctrico en impurezas en sitios de catión en óxidos con la estructura bixbita*. Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 1995. ISBN: SEDICI-UNLP/2443.
- SILVA, E. L., MARINOPOULOS, A. G., VILÃO, R. C., VIEIRA, R. B. L., ALBERTO, H. V., PIROTO DUARTE, J. y GIL, J. M. Hydrogen impurity in yttria: *Ab initio* and  $\mu\text{SR}$  perspectives. *Phys. Rev. B*, vol. 85, página 165211, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.165211.
- SINGH, D., KRAKAUER, H. y WANG, C. S. Accelerating the convergence of self-consistent linearized augmented-plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, vol. 34, páginas 8391–8393, 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.34.8391.
- SINGH, D. J. y NORDSTRÖM, L. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, 2006. ISBN: 0-387-28780-9.
- SINGH, N., SAINI, S. M., NAUTIYAL, T. y AULUCK, S. Electronic structure and optical properties of rare earth sesquioxides ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$ ). *Journal of Applied Physics*, vol. 100, página 083525, 2006. doi: 10.1063/1.2353267.
- SJÖSTEDT, E., NORDSTRÖM, L. y SINGH, D. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, vol. 114, páginas 15–20, 2000. doi: 10.1016/S0038-1098(99)00577-3.
- SKORODUMOVA, N. V., AHUJA, R., SIMAK, S. I., ABRIKOSOV, I. A., JOHANSSON, B. y LUNDQVIST, B. I. Electronic, bonding, and optical properties of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  from first principles. *Phys. Rev. B*, vol. 64, página 115108, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.64.115108.
- STECURA, S. y CAMPBELL, W. J. *Thermal Expansion and phase inversion of Rare-Earth oxides, Report of investigations 5847*. Bureau of Mines, United States Department of the interior, 1961. ISBN: HathiTrust digital library.
- STERNHEIMER, R. M. Effect of the atomic core on the nuclear quadrupole coupling. *Phys. Rev.*, vol. 95, páginas 736–750, 1954a. doi: 10.1103/PhysRev.95.736.
- STERNHEIMER, R. M. Electronic polarizabilities of ions from the Hartree-Fock wave functions. *Phys. Rev.*, vol. 96, páginas 951–968, 1954b. doi: 10.1103/PhysRev.96.951.

- STERNHEIMER, R. M. Quadrupole antishielding factors of ions. *Phys. Rev.*, vol. 130, páginas 1423–1425, 1963a. doi: 10.1103/PhysRev.130.1423.
- STERNHEIMER, R. M. Quadrupole antishielding factors of ions. *Phys. Rev.*, vol. 132, páginas 1637–1639, 1963b. doi: 10.1103/PhysRev.132.1637.
- STERNHEIMER, R. M. Shielding and antishielding effects for various ions and atomic systems. *Phys. Rev.*, vol. 146, páginas 140–160, 1966. doi: 10.1103/PhysRev.146.140.
- STERNHEIMER, R. M. Quadrupole antishielding factors of ions. *Phys. Rev.*, vol. 159, páginas 266–272, 1967. doi: 10.1103/PhysRev.159.266.
- STERNHEIMER, R. M. y FOLEY, H. M. Nuclear quadrupole coupling in the  $\text{Li}_2$  molecule. *Phys. Rev.*, vol. 92, páginas 1460–1468, 1953. doi: 10.1103/PhysRev.92.1460.
- STERNHEIMER, R. M. y FOLEY, H. M. Nuclear quadrupole coupling in polar molecules. *Phys. Rev.*, vol. 102, páginas 731–732, 1956. doi: 10.1103/PhysRev.102.731.
- STEWART, G. A., DAY, R. K., DUNLOP, J. B. y PRICE, D. C. A two-site analysis of  $^{169}\text{Tm}$  Mössbauer measurements on thulium sesquioxide. *Hyperfine Interactions*, vol. 40, páginas 339–342, 1988. doi: 10.1007/BF02049112.
- STONE, N. J. Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 90, páginas 75–176, 2005. doi: 10.1016/j.adt.2005.04.001.
- TAO, J., PERDEW, J. P., STAROVEROV, V. N. y SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, página 146401, 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.146401.
- THOMPSON, A. R. y OLDFIELD, E. Solid-state scandium-45, yttrium-89, and lanthanum-139 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, páginas 27–29, 1987. doi: 10.1039/C39870000027.
- TOMITA, T., YAMASHITA, K., HAYAFUJI, Y. y ADACHI, H. The origin of n-type conductivity in undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$ . *Applied Physics Letters*, vol. 87, página 051911, 2005. doi: 10.1063/1.2001741.
- TORUMBA, D., VANHOOF, V., ROTS, M. y COTTENIER, S. Hyperfine interactions at lanthanide impurities in Fe. *Phys. Rev. B*, vol. 74, página 014409, 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.014409.
- TRAN, F. y BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, página 226401, 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.

- UMEMOTO, K. y WENTZCOVITCH, R. Effect of the *d* electrons on phase transitions in transition-metal sesquioxides. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 38, páginas 387–395, 2011. doi: 10.1007/s00269-010-0412-1.
- ÜNAL, Ö. y AKINC, M. Compressive properties of yttrium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, páginas 805–808, 1996. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb07950.x.
- VERCESI, J. A., BIBILONI, A. G., MASSOLO, C. P., MORENO, M. S., PASQUEVICH, A. F. y FREITAG, K. Hyperfine characterization of  $^{181}\text{Ta}$  in  $\text{In}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, vol. 47, páginas 490–492, 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.47.490.
- VERDOZZI, C., JENNISON, D. R., SCHULTZ, P. A., SEARS, M. P., BARBOUR, J. C. y POTTER, B. G. Unusual structural relaxation for rare-earth impurities in sapphire: *Ab initio* study of lanthanum. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, páginas 5615–5618, 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.5615.
- KUNEŠ, J., NOVÁK, P., SCHMID, R., BLAHA, P. y SCHWARZ, K. Electronic structure of fcc Th: Spin-orbit calculation with  $6p_{1/2}$  local orbital extension. *Phys. Rev. B*, vol. 64, página 153102, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.64.153102.
- WALSH, A., DA SILVA, J. L. F., WEI, S.-H., KÖRBER, C., KLEIN, A., PIPER, L. F. J., DEMASI, A., SMITH, K. E., PANACCIONE, G., TORELLI, P., PAYNE, D. J., BOURLANGE, A. y EGDELL, R. G. Nature of the band gap of  $\text{In}_2\text{O}_3$  revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, página 167402, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.167402.
- WEINERT, M. Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods. *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, páginas 2433–2439, 1981. doi: 10.1063/1.524800.
- WICKMAN, H. H. y NOWIK, I. The hyperfine structure of  $^{161}\text{Dy}$  in dysprosium salts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, páginas 2099–2103, 1967. doi: 10.1016/0022-3697(67)90185-0.
- WU, B., ZINKEVICH, M., ALDINGER, F., WEN, D. y CHEN, L. *Ab initio* study on structure and phase transition of *A*- and *B*-type rare-earth sesquioxides  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu}$ , Y, and Sc) based on density function theory. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, páginas 3280–3287, 2007. doi: 10.1016/j.jssc.2007.09.022.
- WU, Z. y COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B*, vol. 73, página 235116, 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.235116.
- WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structures, Vol. 1*. John Wiley & Sons, 1964a.
- WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structures, Vol. 2*. John Wiley & Sons, 1964b.
- XU, B., COOPER, V. R., SINGH, D. J. y FENG, Y. P. Relationship between bond stiffness and electrical energy storage capacity in oxides: Density functional calculations for *h*- $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , and  $\text{BeO}$ . *Phys. Rev. B*, vol. 83, página 064115, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.83.064115.

- YAKOVKIN, I. N. y DOWBEN, P. A. The problem of the band gap in LDA calculations. *Surface Review and Letters*, vol. 14, páginas 481–487, 2007. doi: 10.1142/S0218625X07009499.
- YUSA, H., TSUCHIYA, T., SATA, N. y OHISHI, Y.  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -type structures in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  under high pressure: Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, vol. 77, página 064107, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.064107.
- YUSA, H., TSUCHIYA, T., SATA, N. y OHISHI, Y. High-pressure phase transition to the  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  structure in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : A new trend in dense structures in sesquioxides. *Inorganic Chemistry*, vol. 48, páginas 7537–7543, 2009. doi: 10.1021/ic9001253.
- ZHANG, F. X., LANG, M., WANG, J. W., BECKER, U. y EWING, R. C. Structural phase transitions of cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  at high pressures. *Phys. Rev. B*, vol. 78, página 064114, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.064114.
- ZINKEVICH, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, vol. 52, páginas 597–647, 2007. doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.09.002.

# Trabajos publicados

## Trabajos publicados en el marco de esta Tesis

Los siguientes trabajos contienen resultados de esta Tesis doctoral:

1. *Ionic exchange and the local structure in the  $\text{HfO}_2/\text{Ho}_2\text{O}_3$  system studied by PAC spectroscopy*  
D. Richard, G. N. Darriba, E. L. Muñoz, L. A. Errico y M. Rentería  
Journal of Alloys and Compounds 594, 189-196, 2014.  
DOI 10.1016/j.jallcom.2014.01.107.
2. *Ab initio LSDA and LSDA+U study of pure and Cd-doped cubic lanthanide sesquioxides*  
D. Richard, E. L. Muñoz, M. Rentería, L. A. Errico, A. Svane y N. E. Christensen  
Physical Review B 88, 165206, 2013.  
DOI 10.1103/PhysRevB.88.165206.
3. *Electric field gradients at Ta impurities in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  semiconductor*  
D. Richard, E. L. Muñoz, L. A. Errico y M. Rentería.  
Physica B, Vol. 407, 3134-3136, 2012.  
DOI 10.1016/j.physb.2011.12.045.
4. *Comment on “ $^{45}\text{Sc}$  Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts”*  
D. Richard, E. L. Muñoz, T. Butz, L. A. Errico y M. Rentería.  
The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 115, 17621-17622, 2011.  
DOI 10.1021/jp2060574.
5. *Electronic and structural properties and hyperfine interactions at Sc sites in the semiconductor  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : TDPAC and ab initio study*  
D. Richard, E. L. Muñoz, T. Butz, L. A. Errico y M. Rentería.  
Physical Review B 82, 035206, 2010.  
DOI 10.1103/PhysRevB.82.035206.
6. *Ab initio study of the EFG tensor at Cd impurities in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  semiconductor*  
E. L. Muñoz, D. Richard, L. A. Errico y M. Rentería.  
Physica B, Vol. 404, 2757-2759, 2009.  
DOI 10.1016/j.physb.2009.06.073.

### Otros trabajos

Los siguientes trabajos publicados durante el desarrollo de esta Tesis utilizaron el abordaje teórico y experimental descrito:

1. *Experimental and ab initio study of Ta-doped ZnO semiconductor*  
E. L. Muñoz, D. Richard, P. D. Eversheim y M. Rentería  
Hyperfine Interactions, Vol. 197, 181-186, 2010.  
DOI 10.1007/s10751-010-0261-9.
2. *PAC study of dynamic hyperfine interactions at  $^{111}\text{In}$ -doped  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  semiconductor and comparison with ab initio calculations*  
E. L. Muñoz, D. Richard, A. W. Carbonari, L. A. Errico y M. Rentería.  
Hyperfine Interactions, Vol. 197, 199-205, 2010.  
DOI 10.1007/s10751-010-0207-2.
3. *Electric-field gradients at Ta Donor Impurities in  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Ta})$  Semiconductor*  
G. N. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz, D. Richard, P. D. Eversheim y M. Rentería.  
Physica B, Vol. 404, 2739-2741, 2009.  
DOI 10.1016/j.physb.2009.06.077.



# Lista de acrónimos

APW+lo	<i>Augmented Plane Waves plus local orbitals</i>
DOS	<i>Density of States</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DRX	Difracción de Rayos X
GCE	Gradiente de Campo Eléctrico
KS	Kohn y Sham
L(S)DA	<i>Local (Spin) Density Approximation</i>
LSDA+U	<i>Coulomb Corrected Local Spin Density Approximation</i>
MAS-NMR	<i>Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance</i>
mBJ	<i>Modified Becke-Johnson Potential</i>
MS	<i>Mössbauer Spectroscopy</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NQR	<i>Nuclear Quadrupole Resonance</i>
ONN	<i>Oxygen Nearest Neighbors</i>
ONNN	<i>Oxygen Next Nearest Neighbors</i>
PAC	<i>Perturbed Angular Correlations</i>
PAW	<i>Projector Augmented Wave method</i>
PCM	<i>Point Charge Model</i>
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
SOC	<i>Spin-Orbit Coupling</i>
TDPAC	<i>Time Differential Perturbed Angular Correlations</i>
WC-GGA	<i>Wu and Cohen Generalized Gradient Approximation</i>



# Agradecimientos

*I never thought I'd need so many people.*

Ziggy Stardust

Encontrar palabras adecuadas para agradecer todo lo que debo no resulta fácil. Va entonces un simple intento.

Agradezco profundamente a quienes muy gentilmente han aceptado evaluar este trabajo: Profesores Dra. Ana María Llois, Dra. Laura Damonte y Dr. Ricardo Faccio. Muchas gracias.

Deseo agradecer a mis directores Mario Rentería y Leonardo Errico, cuyos aportes para lograr esta presentación han sido enormes. Su participación en este trabajo, en mi formación durante este tiempo, y en otros tantos innumerables aspectos ha sido fundamental.

Agradezco profundamente a Emiliano Muñoz y a Germán Darriba, quienes han sido un constante apoyo cuando las tierras raras no respondían como uno quería.

Quiero agradecer además la excelente predisposición de quienes también colaboraron con este trabajo: Jorge Runco, Tilman Butz, Artur W. Carbonari, Paul D. Eversheim, Axel Svane, Niels E. Christensen y Dominic H. Ryan.

Deseo agradecer a la Universidad Nacional de la Plata, y a la comunidad de nuestra Facultad de Ciencias Exactas por abrirme tantas puertas y permitirme pertenecer. Agradezco a su vez al CONICET y al Instituto de Física de La Plata por todo el apoyo y financiamiento brindado.

Durante esta etapa muchos compañeros y amigos me han acompañado, y a todos les debo alguna parte de este trabajo. Debo destacar que la constante ayuda de muchos, y la simple presencia de tantos otros, ha sido elemental para que esta Tesis se concretara exitosamente. Son tantos y sus aportes tan distintos y tan valiosos todos (en general trascendiendo el ámbito meramente académico) que mencionarlos uno a uno me resulta una tarea extremadamente dificultosa. Además no quiero generar problemas olvidándome de alguno. Considero en este punto que será mas adecuado y efectivo agradecer a cada uno en una forma más personal que lo que pueda manifestar aquí a través de simples palabras.

Por último, quiero agradecer a mi familia, por todo.



